



**Carla Maria
Ferreira Mesquita
Palma**

**Metais em águas e sedimentos da Plataforma dos
Açores**

**Metals in seawater and sediments of the Azores
Platform**



**Carla Maria
Ferreira Mesquita
Palma**

**Metais em águas e sedimentos da Plataforma dos
Açores**

**Metals in seawater and sediments of the Azores
Platform**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Manuel Alexandre Ferreira Pinto de Abreu, Secretário de Estado do Mar.

Dedico este trabalho ao Jorge, ao Miguel e ao Tiago

o júri

presidente

Doutor Paulo Jorge de Melo Matias Faria de Vila Real
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Manuel Alexandre Ferreira Pinto de Abreu (orientador)
Secretário de Estado do Mar

Doutor Armando da Costa Duarte
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira (orientadora)
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor Pedro Miguel Ferreira Cardoso Madureira
Professor Auxiliar da Universidade de Évora

Doutor Carlos Alberto Garcia do Vale
Investigador Coordenador do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA)

Doutora Ana Filipa Alfaia Marques
Investigadora da Universidade de Bergen

agradecimentos

Ao Instituto Hidrográfico, designadamente aos Directores-Gerais e Directores Técnicos que no período de 2007 a 2013 apoiaram e autorizaram o desenvolvimento da investigação associada a este trabalho, em acumulação com as minhas funções.

À Estrutura de Missão para a Extensão da Plataforma Continental, por todo o apoio institucional, técnico-científico e financeiro atribuído à realização deste trabalho.

À orientadora Professora Doutora Eduarda Pereira pela orientação científica, apoio e incentivos durante a realização deste trabalho. Agradeço ainda os conselhos e conhecimentos transmitidos ao longo da investigação efetuada.

Ao co-orientador Professor Doutor Manuel Pinto de Abreu por todas as sugestões, críticas e auxílio na resolução de diversos problemas encontrados, os quais foram determinantes para o equilíbrio e abrangência científica atingida. Agradeço ainda a paciência e amizade com que sempre me recebeu.

À Ten Isabel Cruz, Chefe da Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho do IH pelo apoio que sempre me deu, pelas revisões efetuadas e à amizade demonstrada em diferentes etapas do meu trabalho.

À Anabela Oliveira, da Divisão de Geologia Marinha, por todo o apoio, muito valioso para o desenvolvimento do trabalho, pela tua paciência e por todas as tuas sugestões.

À minha colega de há 18 anos Manuela Valença agradeço toda a colaboração em gráficos feitos e desfeitos e tornados a fazer. Todas as ideias, sugestões e amizade.

À Teresa Reis, o meu braço direito e esquerdo na secção de metais, pela colaboração única no laboratório, não só neste trabalho, mas também por fazer recair sobre si outras preocupações do funcionamento do laboratório, com a amizade sempre presente, nas boas e nas horas mais difíceis.

À Ana Lillebø, pela tua revisão crítica e construtiva ao longo do tempo. Pela força que sempre transmites e pela tua amizade.

À Ana Santos, da GM, pelos teus ensinamentos e pelas fantásticas figuras elaboradas.

Ao João Pedro Cascalho, do Centro de Geologia da UL e do Museu Nacional de História Natural e da Ciência da UL pela ajuda nas análises da mineralogia, pelas tuas ideias e sugestões.

À Ágata Dias por toda a ajuda que me deste e pela tua revisão crítica de alguns documentos.

À Doutora Fátima Araújo pela simpatia com que me tratou e a valiosa revisão efetuada em alguns textos.

A todos os colegas do IH que de algum modo estiveram envolvidos no meu trabalho, em particular o João Borges Ferreira e a Ana Margarida Gama pela colaboração dada nas análises, a Ana Catarina Rocha por toda a ajuda nas formatações de textos e na elaboração de alguns gráficos e figuras. Os colegas da GM que colaboraram nas análises de granulometria, carbono orgânico total, difratometria de raios x e preparação das amostras para análise mineralógica. O Fernando Gomes do Centro de Dados pelas imagens elaboradas para a região dos Açores. O pessoal da biblioteca pela rapidez com que foram disponibilizando todos os artigos que eu precisei ao longo destes últimos anos.

À Lina Carvalho do CESAM da UA a colaboração dada nas análises efetuadas e as dúvidas que me foi tirando ao longo do tempo.

Ao pessoal da EMEPC que comigo embarcou no *Kommandor Jack*, pelo espírito de colaboração científica durante a execução da campanha e no apoio posterior. Em particular ao Miguel Souto por toda a ajuda na análise das massas de água e à Patrícia Conceição pelo apoio na datação.

A todos os meus amigos por fazerem parte da minha vida, com uma palavra especial à Paula, à Luciana Teixeira, à Luciana Ramos e à Ana Cardoso, por estarem sempre presentes, nos melhores momentos e nos mais difíceis.

À minha família, por estarem presentes sempre que foi necessário.

Ao Miguel e ao Tiago, pela vossa presença, pela vossa ajuda e pelo vosso sucesso ao longo destes anos.

Jorge, sem ti este trabalho jamais chegaria ao fim. Obrigado por estares sempre presente, por todo o teu apoio, incentivo, paciência e amor.

palavras-chave

Metais, geoquímica, águas, sedimentos, plataforma dos Açores.

resumo

A presente tese tem por objetivo principal contribuir para o conhecimento da geoquímica sedimentar da zona oceânica da crista da Terceira e montanhas submarinas a sul (região entre 29-39°N e 27-32°W), integrando também a caracterização dos metais e nutrientes na coluna de água e propondo concentrações para servirem de referência nesta região do Atlântico Central. Para o efeito foram realizadas amostragens na coluna de água em sete locais e de sedimento em cinco locais, durante a campanha oceanográfica designada por EMEPC/AÇORES/G3/2007 a bordo do navio *SV Kommandor Jack*, no âmbito do projeto da Estrutura de Missão para a Extensão da Plataforma Continental (EMEPC).

Os perfis de CTD da coluna de água na região estudada revelam a presença de massas de água distintas: a *Western North Atlantic Central Water* (WNACW), a *Eastern North Atlantic Central Water tropical* (ENACWt), a *Eastern North Atlantic Central Water polar* (ENACWp), a *Mediterranean Overflow Water* (MOW), a *Deep Mediterranean Water* (DMW) e a *North Eastern Atlantic Deep Water* (NEADW). Observou-se nos perfis de temperatura e salinidade, referentes aos primeiros 200 m da coluna de água, um gradiente meridional negativo entre as estações localizadas na crista da Terceira e as estações localizadas mais a sul.

Observou-se nas águas superficiais valores de oxigénio dissolvido de 93% e de pH de 8,1, assim como que as concentrações dos nutrientes NO_x , PO_4 e SiO_2 variam de acordo com a atividade biológica, tendo-se registado concentrações medianas mais baixas, respetivamente de 6,5, 0,23 e $1,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, que aumentam com a profundidade devido à ausência de produção primária (respetivamente 31, 1,4 e $22 \mu\text{mol L}^{-1}$). As concentrações de NH_4 e de SO_4 não variam significativamente nas massas de água, sendo os valores medianos mínimos e máximos de 0,69 a $0,79 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o NH_4 e de 30 a $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o SO_4 . São propostas concentrações de referência para as massas de água, para os elementos cobre, cádmio, chumbo e arsénio. Os perfis de sedimento analisados permitem distinguir os sedimentos na crista da Terceira (*core A*) dos restantes (*cores B a E*).

A grande variabilidade textural encontrada no *core A*, que contrasta com os outros cores analisados, deve-se a importantes contribuições terrígenas, originadas pela erosão sub-aérea e pela atividade vulcânica das ilhas próximas.

resumo (continuação)

A análise mineralógica, efetuada à fração areia e à fração fina ($< 63 \mu\text{m}$), confirma que os sedimentos do *core* A derivam de rochas vulcânicas formadas maioritariamente por piroxenas, olivinas, anfíbolas, biotite, alterites e ainda calcite, plagioclase e magnetite, tendo-se identificado ao microscópio a glauconite e o vidro vulcânico.

De acordo com a composição química destes minerais o *core* A apresenta valores mais elevados de Al, Fe, K, P, Mg, Si, Na, Zn, V, Cr e Mn relativamente aos *cores* B a E. Os *cores* B a E apresentam grandes quantidades de calcite ($>80\%$) formada maioritariamente por foraminíferos e nanoplâncton calcário (cocolitóforos). A fração areia confirma a composição maioritariamente carbonatada com grande abundância de material biogénico formado por oozes de foraminíferos (planctónicos e bentónicos) com raras espículas de espongiários e restos de conchas. Os *cores* B a E apresentam valores muito mais elevados que o *core* A para os elementos Ca e Sr. Os resultados para o Al, Fe, K, P, Si, Na, As, Cu, Ni, Zn, V, Cr, Li, Pb, Cd e Co presentes nos locais B, C, D e E sugerem que estes *cores* são comparáveis aos sedimentos de fundo carbonatados.

Propõe-se concentrações de referência para a região do Atlântico compreendida entre $29\text{-}39^\circ\text{N}$ e $27\text{-}32^\circ\text{W}$ considerando a primeira camada colhida em cada *core*. Para o *core* A as concentrações são normalizadas a 5% de Al e CaCO_3 , enquanto que para os *cores* B a E são normalizadas a 2% de Al e CaCO_3 . Assim as concentrações de referência para o *core* A são: As – 18 mg kg^{-1} , Cr – 91 mg kg^{-1} , Cu – 127 mg kg^{-1} , Ni – 84 mg kg^{-1} , Pb – 41 mg kg^{-1} , Hg – 41 ng g^{-1} e Zn – 482 mg kg^{-1} . Para os *cores* B a E as concentrações de referência são: As – 3 mg kg^{-1} , Cr – 10 mg kg^{-1} , Cu – 36 mg kg^{-1} , Ni – 12 mg kg^{-1} , Hg – 3 ng g^{-1} e Zn – 20 mg kg^{-1} .

Para os restantes metais as concentrações de referência para o *core* A são: Al – 9%, Si – 25%, Fe – 6%, Ca – 13%, K – 2%, Mg – 2%, Na – 3%, P – 0,4%, Sr – 900 mg kg^{-1} , Li – 10 mg kg^{-1} , Mn – 1200 mg kg^{-1} , Ba – 700 mg kg^{-1} e V – 140 mg kg^{-1} . Para os *cores* B a E as concentrações de referência são: Al – 0,9%, Si – 2%, Fe – 0,2%, Ca – 95%, K – 0,3%, Mg – 0,4%, Na – 0,3%, P – 0,04%, Sr – 2600 mg kg^{-1} , Li – 5 mg kg^{-1} , Mn – 240 mg kg^{-1} , Ba – 345 mg kg^{-1} , Co – 2 mg kg^{-1} e V – 6 mg kg^{-1} .

Os resultados da presente tese constituem um contributo para a caracterização geoquímica da região e podem servir de referência à monitorização futura do mar dos Açores e montes submarinos a sul.

keywords

Metals, sediment, seawater, geochemistry, Azores platform

abstract

This thesis aims to contribute to the sedimentary geochemistry knowledge in the oceanic zone of Azores platform including Terceira ridge and the underwater mountains to the south (region between 29-39° N and 27-32° W), integrating also the characterization of metals and nutrients in the water column and submitting a proposal on guideline values for this region of the central Atlantic.

For this purpose, a total of seven samples of water column and five samples of sediment were collected during the oceanographic campaign

EMEPC/AÇORES/G3/2007 aboard the ship *SV Kommandor Jack* working within Task Force for the Extension of the Continental Shelf (EMEPC).

The CTD profiles of the water column in the region studied reveal the presence of distinct water masses: the *Western North Atlantic Central Water* (WNACW), the *Eastern North Atlantic Central Water tropical* (ENACWt), the *Eastern North Atlantic Central Water polar* (ENACWp), the *Mediterranean Overflow Water* (MOW), the *Deep Mediterranean Water* (DMW) and the *North Eastern Atlantic Deep Water* (NEADW). It was observed that the temperature and salinity profiles, for the first 200 m of the water column, feature a southern negative gradient between stations located on the Terceira ridge and stations located further south.

Values of dissolved oxygen of 93% and pH 8.1 were observed in the surface waters, as also that nutrient concentrations of NO_x, PO₄ and SiO₂ vary according to the biological activity, as lower median concentrations of 6.5, 0.23 and 1.3 µmol L⁻¹ respectively, which increase with depth due to the absence of primary production (31, 1.4 and 22 µmol L⁻¹, respectively). The concentrations of NH₄ and SO₄ do not vary significantly in the water masses, being the median minimum and maximum values 0.69 to 0.79 µmol L⁻¹ for NH₄ and 30 to 32 µmol L⁻¹ for SO₄. Background concentration values are proposed for the water masses for elements copper, cadmium, plumb and arsenic.

Sediment profiles analyzed allow the distinction of the sediments found near the Terceira ridge (*core A*) from the remaining (*cores B to E*).

The great textural variability found in *core A*, which contrast with the other *cores* analyzed, is due to important terrigenous contributions, originated in sub-aerial erosion and in the volcanic activity of the nearby islands.

abstract (cont.)

Mineralogical analysis of the sand fraction and of the fine fraction ($< 63 \mu\text{m}$) confirms that *core A* sediments derives from volcanic rocks formed mainly by pyroxenes, olivine, amphiboles, biotite, alterites and calcite, plagioclase and magnetite, with glauconite and volcanic glass being identified in the microscope.

According to the chemical composition of the minerals *core A* has higher values of Al, Fe, K, P, Mg, Si, Na, Zn, V, Cr, and Mn relatively to *cores B* to *E*.

Cores B to *E* feature large amounts of calcite (80%) formed mostly by foraminifera and nanoplankton limestone (coccolithophores). Sand fraction confirms the composition mainly carbonated with great abundance of biogenic material formed by oozes of foraminifera (planktonic and benthonic) with rare spicules of spongiary and remains of shells. *Cores B* to *E* feature much higher values than *core A* for Ca and Sr. Results for Al, Fe, K, P, Si, Na, As, Cu, Ni, Zn, V, Cr, Li, Pb, Cd and Co present in sites B, C, D and E suggest that these *cores* are comparable to carbonated bottom sediments.

Background concentration values are proposed for the Atlantic region between $29\text{--}39^\circ \text{N}$ and $27\text{--}32^\circ \text{W}$ considering the first layer collected in each core. For *core A* the concentrations are normalized to 5 % Al and CaCO_3 , while for *cores B* to *E* they are normalized to 2 % Al and CaCO_3 . The proposed background concentration values for *core A* are: As - 18 mg kg^{-1} , Cr - 91 mg kg^{-1} , Cu - 127 mg kg^{-1} , Ni - 84 mg kg^{-1} , Pb - 41 mg kg^{-1} , Hg - 41 ng g^{-1} and Zn - 482 mg kg^{-1} . For *cores B* to *E* the proposed background concentration values are: As - 3 mg kg^{-1} , Cr - 10 mg kg^{-1} , Cu - 36 mg kg^{-1} , Ni - 12 mg kg^{-1} , Hg - 3 ng g^{-1} and Zn - 20 mg kg^{-1} .

For the remaining metals the background concentration values for *core A* are: Al - 9%, Si - 25%, Fe - 6%, Ca - 13%, K - 2%, Mg - 2%, Na - 3%, P - 0,4%, Sr - 900 mg kg^{-1} , Li - 10 mg kg^{-1} , Mn - 1200 mg kg^{-1} , Ba - 700 mg kg^{-1} and V - 140 mg kg^{-1} . For *cores B* to *E* background concentration values are: Al - 0,9%, Si - 2%, Fe - 0,2%, Ca - 95%, K - 0,3%, Mg - 0,4%, Na - 0,3%, P - 0,04%, Sr - 2600 mg kg^{-1} , Li - 5 mg kg^{-1} , Mn - 240 mg kg^{-1} , Ba - 345 mg kg^{-1} , Co - 2 mg kg^{-1} and V - 6 mg kg^{-1} .

The results of this thesis constitute a contribution for the geochemical characterization of the region and may serve as a reference for future monitoring of Azores sea and seamounts to the south.

Índice

agradecimentos-----	i
palavras-chave-----	iii
resumo -----	iii
keywords -----	v
abstract -----	v
Índice -----	vii
Lista de Figuras-----	x
Lista de Tabelas-----	xvii
 Capítulo 1 - Introdução -----	 3
1.1. Importância dos oceanos -----	3
1.2. Portugal e o Mar -----	4
1.3. Estudos anteriores sobre metais e nutrientes no oceano-----	7
1.4. Objetivos do trabalho -----	21
1.5. Enquadramento da área de estudo -----	22
1.6. Caracterização da campanha oceanográfica realizada no âmbito deste estudo-----	23
1.7. Estrutura do trabalho -----	25
 Capítulo 2 - Caracterização das massas de água da plataforma dos Açores (29-39°N e 27-32°W) -----	 29
2.1. Introdução -----	29
2.2. Material e métodos-----	34
2.2.1. Recolha e processamento das amostras de água <i>in situ</i> -----	34
2.2.1.1. Amostragem da coluna de água-----	34
2.2.1.2. Tratamento das amostras de água em laboratório-----	38
2.2.2. Metodologias analíticas -----	38
2.2.2.1. Clorofila a, b, c e feopigmentos-----	39
2.2.2.2. Nutrientes e sulfatos-----	39
2.2.2.3. Análise de metais dissolvidos -----	44
2.2.3. Controlo de qualidade das análises de água - fração dissolvida-----	47
2.2.4. Identificação das massas de água na área estudada -----	54
2.2.5. Análise estatística -----	55
2.3. Resultados -----	55
2.3.1. Perfis verticais de temperatura e salinidade -----	55
2.3.2. Identificação das massas de água na área de estudo-----	58
2.3.3. Oxigénio dissolvido, pH e potencial redox nas amostras de água-----	60

2.3.4. Clorofilas a, b e c e feopigmentos	63
2.3.5. Nutrientes e sulfatos nas amostras de água	63
2.3.6. Metais dissolvidos nas amostras de água	66
2.4. Discussão dos resultados	68
Capítulo 3 - Caracterização dos sedimentos da plataforma dos Açores (29-39°N e 27-32°W)	81
3.1. Introdução	81
3.2. Material e métodos	89
3.2.1.1. Amostragem de sedimentos	89
3.2.1.2. Tratamento das amostras em laboratório	96
3.2.2. Metodologias analíticas	99
3.2.2.1. Tratamento das amostras de sedimento	99
3.2.2.2. Datação dos sedimentos	99
3.2.2.3. Humidade	100
3.2.2.4. Granulometria	101
3.2.2.5. Carbono orgânico total, carbono inorgânico total, carbonato de cálcio	102
3.2.2.6. Observação à lupa da fração de areia	102
3.2.2.7. Identificação dos minerais pesados presentes na fração de areia	103
3.2.2.8. Mineralogia da fração granulométrica <63 µm	104
3.2.2.9. Quantificação de mercúrio total	105
3.2.2.10. Determinação de outros metais	105
3.2.3. Controlo de qualidade dos resultados	110
3.2.4. Análise estatística	118
3.3. Resultados	119
3.3.1. Datação dos sedimentos	119
3.3.2. Granulometria, carbono orgânico total, carbonato de cálcio e mineralogia da fração < 63 µm	121
3.3.3. Minerais pesados presentes na fração de areia do <i>core A</i>	134
3.3.4. Observação microscópica da fração areia	138
3.3.5. Mercúrio total	141
3.3.6. Outros metais	142
3.3.6.1. Concentração de metais nos sedimentos usando o método de digestão I (digestão OSPAR)	142
3.3.6.2. Concentração de metais nos sedimentos usando o método de digestão II (digestão EPA)	152
3.3.6.3. Concentração de metais nos sedimentos usando o método de digestão III (digestão com HCl)	154

3.3.6.4. Concentração de sílica nos sedimentos usando o método de digestão IV	158
3.3.6.5. Concentração de terras raras nos sedimentos usando o método de digestão V	159
3.3.6.6. Concentração de metais na fração inferior a 63 µm usando o método de digestão I e II	160
3.4. Discussão dos resultados	162
3.4.1. Datação, granulometria, mineralogia, carbono orgânico total e carbonato de cálcio	162
3.4.2. Comparação das concentrações dos metais para os diferentes métodos de digestão dos sedimentos	167
3.4.3. Comparação das concentrações dos metais na fração < 2 mm e na fração < 63 µm	174
3.4.4. Análise de componentes principais	177
3.4.4.1. Comparação geoquímica dos <i>cores</i> com a caracterização geológica e sedimentar do Atlântico Norte	188
3.4.5. Mercúrio	197
3.4.6. Terras raras	199
Capítulo 4 - Proposta de valores de referência para a concentração de metais e As na área estudada	207
4.1. Critérios de avaliação e valores de referência existentes	207
4.2. Proposta de valores de referência para a área em estudo	210
Capítulo 5 - Conclusões finais	219
Bibliografia	241

Lista de Figuras

Figura 1. Plataforma continental jurídica (adaptado de Coelho, 2006).....	5
Figura 2. Mapa dos limites exteriores da extensão da plataforma continental de Portugal (adaptação da Figura nº 1 do Sumário Executivo da Proposta de Extensão da Plataforma Continental Portuguesa incluída na submissão efetuada a 11 de maio de 2009 - cedido pela EMEPC a 9 de abril de 2013).....	6
Figura 3. Localização dos pontos de amostragem de estudos sobre metais e nutrientes em amostras de água oceânica	9
Figura 4. Localização dos pontos de amostragem de estudos de metais em sedimentos oceânicos	14
Figura 5. Estações de amostragem das águas e dos sedimentos no âmbito deste estudo	24
Figura 6. Localização das estações de amostragem para a recolha das amostras de água.....	35
Figura 7. Preparação da rosette (a) e (b), perfis de parâmetros (c) e colheita de amostras de água com a <i>rosette</i> (d).	36
Figura 8. Filtração de amostras de água para determinação de metais, metalóide As e nutrientes.	38
Figura 9. Diagrama do processamento efetuado nas amostras de águas e número de análises efetuadas.....	47
Figura 10. Carta de aceitação de duplicados para a sílica reativa.	50
Figura 11. Desempenho do IH (Z-score) nos ensaios interlaboratoriais no período 2006-2011 para o metalóide As e para os metais, Cd, Cu e Pb.	52
Figura 12. Desempenho do IH (Z-score) nos ensaios interlaboratoriais no período 2006-2011 para os nutrientes NO _x , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , SiO ₂ , N _T e P _T	53
Figura 13. Perfil vertical da temperatura na coluna de água para as diferentes estações de amostragem.	56

Figura 14. Perfil vertical da salinidade na coluna de água para as diferentes estações de amostragem.....	57
Figura 15. Diagrama T-S para cada uma das estações de amostragem e identificação das respetivas massas de água.	59
Figura 16. Perfil vertical do pH e potencial redox na coluna de água para as diferentes estações de amostragem.	61
Figura 17. Perfil vertical de oxigénio dissolvido (em %) na coluna de água para as diferentes estações de amostragem.	62
Figura 18. Perfil vertical dos nutrientes e sulfato (NO_x , NH_4 , PO_4 , SiO_2 , SO_4 , N_T , N_{TD} , PT e P_{TD} ; $\mu\text{mol L}^{-1}$) na coluna de água para as diferentes estações de amostragem.....	65
Figura 20. Análise de componentes principais, com os componentes principais 1(XX') e 2(YY') para as variáveis ambientais (temperatura, salinidade, pH, ORP, oxigénio dissolvido, NH_4 (azoto amoniacal), NO_x , (nitrato+nitrito), TN (N_T azoto total), DN (N_{TD} azoto total dissolvido), PO_4 (fosfato), TP (P_T fósforo total), DP (P_{TD} fósforo total dissolvido), SO_4 (sulfato), SiO_2 (sílica)) e as massas de água (água superficial: As, Bs, Cs e Ds; água intermédia: Am, Bm, Cm e Dm; e água de profundidade: Bf e Df).....	71
Figura 21. Análise de componentes principais, com os componentes principais 1(XX') e 2(YY') para as variáveis ambientais (temperatura, salinidade, pH, ORP, oxigénio dissolvido, Cu, Cd, Pb, As) e as massas de água (água superficial: As, Bs, Cs e Ds; água intermédia: Am, Bm, Cm e Dm; e água de profundidade: Bf e Df).....	72
Figura 22. Representação esquemática dos principais tipos de sedimentos marinhos.....	82
Figura 23. Localização das estações de amostragem para a recolha de sedimentos em 2D.....	90
Figura 24. Localização das estações de amostragem para a recolha de sedimentos em 3D.....	91
Figura 25. Localização das estações de amostragem dos cores A e B em 3D.....	92
Figura 26. Localização das estações de amostragem do core C em 2D.....	93

Figura 27. Localização das estações de amostragem dos <i>cores</i> D e E em 2D.....	94
Figura 28. Localização das estações de amostragem dos <i>cores</i> C, D e E em 3D	95
Figura 29. Recolha (a) e separação (b) do <i>core</i> gravítico de sedimentos.	96
Figura 30. Seccionamento do <i>core</i> (a) e (b), <i>core</i> já seccionado pronto para ser cortado ao meio (c), medição (d) e colheita (e) e (f).	97
Figura 31. Visualização dos <i>cores</i> A e D.	98
Figura 32. Diagrama de fluxo com os diferentes passos desde a preparação da amostra até à análise dos sedimentos e número de análises efetuadas.	109
Figura 33. Carta de aceitação de duplicados para o metal Cu.....	112
Figura 34. Carta de aceitação do MRC WQB-1 para o metal Cu.....	114
Figura 35. Carta de aceitação para o branco de digestão para o metal Cu.	115
Figura 36. Carta de aceitação de ensaio de recuperação para o metal Cu.....	115
Figura 37. Desempenho do IH (Z-score) nos ensaios interlaboratoriais para os metais Al, As, Cd, Cr, Li, Ni, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn e carbono orgânico total.....	117
Figura 38. Representação da classificação granulométrica segundo Shepard para as amostras de sedimentos analisadas.....	125
Figura 39. Curva granulométrica para cada amostra de sedimento.....	126
Figura 40. Representação textural dos sedimentos usando o desvio padrão em função do diâmetro médio das partículas (ϕ) segundo Folk e Ward (1957).....	127
Figura 41. Perfil vertical da composição granulométrica dos <i>cores</i> de sedimentos.....	128
Figura 42. Variação vertical das percentagens de COT, carbonato de cálcio e calcite nos <i>cores</i> de sedimento	130
Figura 43. Difrátogramas das amostras do <i>core</i> A (fração inferior a 63 μ m).....	131
Figura 44. Difrátogramas das amostras do <i>core</i> B (fração inferior a 63 μ m	131
Figura 45. Difrátograma de uma amostra do <i>core</i> A (0–10 cm	132
Figura 46. Difrátograma de uma amostra do <i>core</i> B (0–10 cm).	132
Figura 47. Aspeto da lâmina da amostra do <i>core</i> B (263-269 cm; ampliação de 250x; Nícois cruzados).....	133

Figura 48. Aspeto da lâmina da amostra do <i>core</i> C (60-65 cm; ampliação 250x e 625x; Nicóis cruzados).....	134
Figura 49. Aspeto da lâmina da amostra de <i>core</i> D (59-65 cm; ampliação de 250x; Nicóis cruzados).	134
Figura 50. Aspeto de alguns minerais pesados identificados no <i>core</i> A (25-35 cm): (a) anfíbola castanha, (b) anfíbola, (c) biotite, (d) olivina e (e) clinopiroxena.....	136
Figura 51. Biotite parcialmente euédrica identificada no <i>core</i> A (55-65 cm).	137
Figura 52. Aspeto de alguns minerais pesados identificados no <i>core</i> A (110-120 cm): (a) biotite, (b) litoclasto, (c) opaco e (d) clinopiroxena.	137
Figura 53. Aspeto do <i>core</i> A (0-10 cm; fração areia - 63 μm) (a) e (b) ampliação de 115x.....	138
Figura 54. Aspeto do <i>core</i> A (0-10 cm; fração areia - 125 μm) (a) e (b) ampliação de 80x.....	138
Figura 55. Aspeto do <i>core</i> A (0-10 cm; fração areia - 250 μm) (a) ampliação de 80x, (b) ampliação 110x, (c) e (d) ampliação de 115x.	139
Figura 56. Aspeto do <i>core</i> B (fração areia) (a) camada 142-148 cm e (b) camada de 154-159 cm ampliação de 80x.	140
Figura 57. Aspeto do <i>core</i> C (fração areia) (a) e (b) camada 185-192 cm ampliação de 80x.....	140
Figura 58. Aspeto do <i>core</i> D (fração areia) (a) e (b) camada 82-87 cm ampliação de 80x.....	140
Figura 59. Aspeto do <i>core</i> E (fração areia) camada 158-166 cm ampliação de 80x.....	141
Figura 60. Distribuição vertical do Hg (ng g^{-1}) nos <i>cores</i> A a E.	142
Figura 61. Distribuição vertical do Al, Fe (%) e Mn (mg kg^{-1}) nos <i>cores</i> usando o método de digestão I.	145
Figura 62. Distribuição vertical do As, Zn e Cr (mg kg^{-1}) nos <i>cores</i> usando o método de digestão I.	146
Figura 63. Distribuição vertical do Cu (mg kg^{-1}) nos <i>cores</i> usando o método de digestão I.	147

Figura 64. Distribuição vertical do Ba (mg kg^{-1}) nos <i>cores</i> usando o método de digestão I.....	147
Figura 65. Distribuição vertical do V (mg kg^{-1}) nos <i>cores</i> usando o método de digestão I.....	148
Figura 66. Distribuição vertical do Li (mg kg^{-1}) nos <i>cores</i> usando o método de digestão I.....	148
Figura 67. Distribuição vertical do K, Mg, P e Na (%) nos <i>cores</i> usando o método de digestão I.....	149
Figura 68. Distribuição vertical do Co e Be (mg kg^{-1}) nos <i>cores</i> usando o método de digestão I.....	150
Figura 69. Distribuição vertical do Ca (%) e Sr (mg kg^{-1}) nos <i>cores</i> usando o método de digestão I.....	151
Figura 70. Distribuição vertical de Al, Fe (%), Cu, Ni e Zn (mg kg^{-1}) nos diversos <i>cores</i> usando o método de digestão II.....	153
Figura 71. Distribuição vertical de Al, Fe (%), e Mn (mg kg^{-1}) nos <i>cores</i> usando o método de digestão III.....	156
Figura 72. Distribuição vertical de As, Cr, Cu, Li, Pb, Ni e Zn (mg kg^{-1}) nos <i>cores</i> (método de digestão III).....	157
Figura 73. Distribuição vertical do Si (%) nos <i>cores</i> usando o método de digestão IV...	158
Figura 74. Curva da distribuição granulométrica.....	165
Figura 75. Perfil vertical das concentrações de Ca e CaCO_3	167
Figura 76. Comparação dos valores de concentração obtidos usando a digestão dos métodos I e II para os elementos Cu, Fe, Zn (mg kg^{-1}) e Al (%)......	168
Figura 77. Comparação dos valores de concentração obtidos usando as digestões dos métodos I (cor mais escura) e do III (cor mais clara) para os elementos Cu, Fe, Zn, As, Mn e Cr (mg kg^{-1}) e Al (%)......	170
Figura 78. Comparação dos valores de concentrações obtidos usando as digestões dos métodos II (cor mais escura) e do III (cor mais clara) para o Ni e Pb.	172
Figura 79. Concentrações de Al e Fe (%), Mn, Li, Ni, Cu, As, Cr , Zn e Pb (mg kg^{-1}) na fração granulométrica < 2 mm (cor mais escura) e na fração granulométrica < 63 μm (cor mais clara) dos sedimentos.....	175

Figura 80. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre o primeiro fator e o segundo fator significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos do grupo A (a) e do grupo B (b) para o <i>core</i> A.	179
Figura 81. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre primeiro fator e o segundo fator significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos para o <i>core</i> B.	181
Figura 82. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre o primeiro fator e o segundo fator (a) e primeiro fator e o terceiro fator (b) significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos no <i>core</i> C.....	182
Figura 83. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre primeiro fator e o segundo fator significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos no <i>core</i> D.	183
Figura 84. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre o primeiro fator e o segundo fator (a) e primeiro fator e o terceiro fator (b) significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos no <i>core</i> E.....	184
Figura 85. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre o primeiro fator e o segundo fator (a) e primeiro fator e o terceiro fator (b) significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos nos <i>cores</i> B a E.....	186
Figura 86. Representação gráfica dos fatores <i>scores</i> para os <i>cores</i> B a E (fator 1 vs fator 2).	188
Figura 87. Diagramas ternários para o Al-Fe-Mg (a), Al-Fe-Ca (b), K-Na-Si (c), Ba-Sr-P (d), Ca-Al-Si (e) e Ba-Sr-Mg (f).	192
Figura 88. Razão entre as concentrações (adimensional) dos metais na camada superficial (~16 cm) nos <i>cores</i> A a E, nos carbonatos de oceano profundo e nos sedimentos BOFS para os diferentes metais. A vermelho está representada a linha de base.....	194
Figura 89. Índice de Boström (Boström et al., 1969) aplicado aos <i>cores</i> A a E e aos <i>cores</i> recolhidos no âmbito do projeto BOFS.	196
Figura 90. Razão entre as concentrações (adimensional) das terras raras e as concentrações dos PAAS para as diferentes terras raras: <i>core</i> A	

representado a cinzento com os pontos máximos e mínimos, valores médios de La nos <i>cores</i> B a E e comparação com o <i>Great Meteor</i> , o <i>Cruiser</i> , basaltos da ilha Terceira, sedimentos biogénicos e terrígenos do Atlântico, sedimentos carbonatados, sedimentos marinhos e da água do mar.....	200
Figura 91. Anomalia Ce/Ce* para o <i>core</i> A e sua comparação com <i>Great Meteor</i> , <i>Cruiser</i> , basaltos da ilha Terceira, sedimentos biogénicos e terrígenos do Atlântico, sedimentos carbonatados e sedimentos marinhos.....	201
Figura 92. Razões (adimensional) (La/Sm) _n , (La/Yb) _n e (Nd/Yb) _n para o <i>core</i> A.....	203
Figura 93. Mapa das regiões abrangidas pela convenção da OSPAR.....	208
Figura 94. Valores propostos como referência para os elementos Ca, Si, Al, Fe, K, Mg, Na, P, Mn, Li, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ba, Be, V, Co, Hg e As para os sedimentos na região do Atlântico compreendida entre 29-39°N e 27-32°W.	215

Lista de Tabelas

Tabela 1. Identificação dos locais e dos parâmetros analisados em amostras de água oceânica (o número da zona corresponde ao assinalado no mapa da Figura 3).	10
Tabela 2. Identificação dos locais e dos parâmetros analisados em amostras de sedimentos oceânicos (o número da zona corresponde ao assinalado no mapa da Figura 4).	15
Tabela 3. Identificação das estações de amostragem, data de amostragem, coordenadas geográficas e altura da coluna de água.....	36
Tabela 4. Identificação da altura da coluna de água a que foram efetuadas as colheitas das amostras de água.	37
Tabela 5. Concentrações das soluções padrão mãe e do padrão intermédio para análise de nutrientes e sulfatos.	40
Tabela 6. Reagentes utilizados para a preparação das soluções e caudal para a análise de nitrito e de nitrito+nitrato.	41
Tabela 7. Reagentes utilizados para a preparação das soluções e caudal para a análise do azoto amoniacal.	42
Tabela 8. Reagentes utilizados para a preparação das soluções e caudal para a análise de fósforo reativo.....	43
Tabela 9. Reagentes utilizados para a preparação das soluções e caudal para a análise de sílica reativa.	44
Tabela 10. Reagentes utilizados para a preparação das soluções e caudal para a análise de sulfatos.....	44
Tabela 11. Reagentes utilizados na preparação das soluções para a extração dos metais das amostras de água.....	45
Tabela 12. Reagentes utilizados na preparação das soluções para quantificar o arsénio.....	46
Tabela 13. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para o metalóide e metais.....	48

Tabela 14. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para os nutrientes e sulfato.	49
Tabela 15. Critério de aceitação de duplicados de análise para os nutrientes.	49
Tabela 16. Valor da incerteza expandida (%) para os nutrientes.	50
Tabela 17. Dados da análise de materiais de referência certificados para os nutrientes.	51
Tabela 18. Ensaio de recuperação efetuados para os metais.	51
Tabela 19. Potencial redox, pH e oxigénio dissolvido nas águas.	60
Tabela 20. Concentração em clorofilas e feopigmentos para as diferentes estações de amostragem.	63
Tabela 21. Concentração média ($\mu\text{mol L}^{-1}$), mediana, máximo e mínimo e número de amostras para os nutrientes e sulfatos para as diferentes massas de água.	64
Tabela 22. Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$), mediana, máximo e mínimo e número de amostras para os metais para as diferentes massas de água.	66
Tabela 23. Concentrações (nmol L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$) de cobre, cádmio e chumbo nas massas de água identificadas na região estudada do Atlântico (29-39°N e 27-32°W e noutras regiões oceânicas.	73
Tabela 24. Concentrações (nmol L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$) de arsénio nas massas de água identificadas na região estudada do Atlântico (29-39°N e 27-32°W e noutras regiões oceânicas.	74
Tabela 25. Concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de NO_3 , NH_4 , PO_4 e SiO_2 nas massas de água identificadas na região estudada do Atlântico (29-39°N e 27-32°W e noutras regiões oceânicas.	76
Tabela 26. Identificação das estações de amostragem, data de amostragem, coordenadas geográficas e altura da coluna de água.	89
Tabela 27. Comprimento, número de amostras por <i>core</i> e altura da coluna de água.	98
Tabela 28. Identificação das amostras em cada <i>core</i> e profundidade (cm) correspondente a cada amostra.	99

Tabela 29. Amostras enviadas para datação por <i>core</i> e profundidade (cm) correspondente a cada local.....	100
Tabela 30. Poder refletor para cada mineral identificado e espaçamento interbasal d...	104
Tabela 31. Métodos de digestão efetuados às amostras de sedimento, quantidades de ácido utilizadas e fração granulométrica analisada.....	106
Tabela 32. Metais quantificados pelos métodos de digestão I, II, III, IV e V.	108
Tabela 33. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para os metais analisados por espectrometria de absorção atômica.....	110
Tabela 34. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para o mercúrio analisado por absorção atômica.	111
Tabela 35. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para os metais analisados por ICP-MS.	111
Tabela 36. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para os metais analisados por ICP-EOS.	111
Tabela 37. Critérios de duplicados para os metais Cu, Zn, Fe, Mn e Hg.....	112
Tabela 38. Incerteza expandida para os metais Cu, Zn, Fe, Mn e Hg.....	113
Tabela 39. Ensaios de recuperação (%) para os metais analisados utilizando os materiais de referência MRC 1646a, 75301 e WQB1.	114
Tabela 41. Datação efetuada às amostras de cada <i>core</i> - idade medida de radiocarbono e idade convencional.	119
Tabela 42. Taxa de sedimentação nas amostras de cada <i>core</i>	120
Tabela 43. <i>Core A</i> – Distribuição vertical das frações granulométricas, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, calcite, plagioclase, magnetite e quartzo.	121
Tabela 44. <i>Core B</i> - Distribuição vertical das frações granulométricas, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, calcite, plagioclase, magnetite e quartzo.	122
Tabela 45. <i>Core C</i> - Distribuição vertical das frações granulométricas, carbonato de cálcio, calcite, plagioclase, magnetite e quartzo.	122

Tabela 46. <i>Core D</i> - Distribuição vertical das frações granulométricas, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, calcite, plagioclase, magnetite e quartzo.....	123
Tabela 47. <i>Core E</i> - Distribuição vertical das frações granulométricas, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, calcite, plagioclase, magnetite e quartzo.....	123
Tabela 48. Somatório da contagem e percentagem dos minerais identificados na fração 250–63 μm do <i>core A</i>	135
Tabela 49. Concentração de mercúrio total nos sedimentos (ng g^{-1}) dos <i>cores</i>	141
Tabela 50. Concentração dos metais nos sedimentos (%) usando o método de digestão I.	143
Tabela 51. Concentração de metais nos sedimentos (mg kg^{-1}) usando o método de digestão I.	144
Tabela 52. Concentração de metais nos sedimentos (% e mg kg^{-1}) usando o método de digestão II.	152
Tabela 53. Concentração de metais nos sedimentos (% e mg kg^{-1}) usando o método de digestão III.....	155
Tabela 54. Concentração de Si nos sedimentos (%) usando o método de digestão IV.	158
Tabela 55. Concentração de terras raras nos sedimentos (mg kg^{-1}) usando o método de digestão V.	159
Tabela 56. Concentração de vários elementos nos sedimentos na fração inferior a 63 μm (% e mg kg^{-1}).....	161
Tabela 57. Análise estatística utilizando a ANOVA (fator único (grau de significância $p < 0,01$)) das concentrações na fração < 2 mm e na fração < 63 μm	176
Tabela 58. Análise de componentes principais para o <i>core A</i>	178
Tabela 59. Análise de componentes principais para os <i>cores B, C, D e E</i>	180
Tabela 61. Concentrações de elementos majoritários e minoritários obtidos neste estudo e em outros locais.	190
Tabela 62. Correlação de Pearson - Hg vs Al, Fe, Li, Mn, TOC, CaCO_3 e fração granulométrica < 63 μm	198

Tabela 63. Razões (La/Sm) _n , (Nd/Yb) _n , (La/Yb) _n , Ce/Ce* para o <i>core</i> A.	202
Tabela 65. Concentrações correspondentes aos critérios de avaliação ambiental para os metais e para o As em águas (OSPAR, 2000).	209
Tabela 66. Concentrações de referência (BC) e critério de avaliação ambiental (EAC) para sedimentos (mg kg ⁻¹) (OSPAR, 2008, 2009a, b).	210
Tabela 67. Valor médio, mínimo e máximo das concentrações (µg L ⁻¹) dos elementos quantificados nas massas de água da região do Atlântico entre 29-39°N e 27-32°W.....	210
Tabela 68. Concentrações de Hg (ng g ⁻¹), As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (mg kg ⁻¹), concentrações normalizadas com o Al e e normalizadas com o CaCO ₃	212
Tabela 69. Concentrações de elementos nos sedimentos da primeira camada (0-16 cm) nos locais amostrados neste estudo.	213
Tabela 70. Concentrações propostas como valores de referência para o Hg, As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn junto às ilhas e nos montes submarinos a sul, para concentrações normalizadas com o Al e recalculadas para 5% e 2% de Al e para concentrações normalizadas com CaCO ₃	224
Tabela 71. Concentrações de referência propostas para o Al, Si, Fe, Ca, K, Mg, Na, P, Sr, Li, Mn, Ba, Co e V junto às ilhas e nos montes submarinos a sul.	225

Capítulo 1 - Introdução

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Importância dos oceanos

Os oceanos cobrem três quartos da superfície do planeta, são essenciais ao funcionamento do ecossistema planetário, influenciando o clima, o ciclo de vários elementos e são o habitat duma enorme diversidade de formas de vida (EuroOCEAN, 2004). Os oceanos estão ainda muito inexplorados, principalmente nas maiores profundidades, constituem um dos espaços comuns globais da Humanidade, com áreas e estatuto próprios estabelecidos no direito internacional e são economicamente importantes, pois os seus leitos e subsolo constituem fonte de alimento e de minerais. Nos oceanos estabelecem-se diversas redes de transporte (pessoas, materiais, mercadorias e dados), constituindo também uma importante plataforma para o ciberespaço (90% das comunicações cibernéticas realizam-se através de cabos submarinos) (SAER, 2009).

O renovado interesse pelos oceanos, em particular pelo mar profundo, é motivado pelas potencialidades de acesso aos recursos naturais marinhos, em particular os não-vivos, situados a grandes profundidades, cujo aproveitamento tem impulsionado o desenvolvimento tecnológico. O valor potencial existente nas plataformas continentais é enorme, e inclui os recursos minerais e biológicos, que constituem um importante recurso alimentar (e.g. algas, crustáceos, moluscos e peixes) e as aplicações noutros campos, tais como a farmácia, a medicina, a biotecnologia e a bioquímica (Abreu et al., 2012). Sem prejuízo das atividades de prospeção e exploração nas áreas sujeitas a direitos de jurisdição ou soberania dos Estados costeiros, a possibilidade de extensão do bordo exterior da plataforma continental e a criação da “Área” (leito e subsolo do mar que não estão sujeitos à soberania dos Estados costeiros), ambas previstas na Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar (CNUDM, 1982), contribuem decisivamente para o crescimento do conhecimento dos oceanos e para potenciar o desenvolvimento tecnológico (ENM, 2013). O reconhecimento da importância dos oceanos para o futuro da Humanidade tem vindo a afirmar-se na ação dos Estados e das organizações internacionais. A Comissão Europeia adotou uma política marítima integrada, conhecida como o Livro Azul da Política Marítima Europeia, que estabelece como um dos princípios orientadores a busca da excelência nos domínios da investigação marinha, da tecnologia e da inovação e identifica, entre outras linhas de ação, a necessidade de elaboração

duma estratégia europeia para a investigação marinha e o estabelecimento duma rede europeia de vigilância marítima e de clusters marítimos (COM, 2007).

1.2. Portugal e o Mar

Em Portugal, a atenção para a importância dos oceanos teve um novo impulso há cerca de 20 anos, destacando-se o acesso à CNUDM em 1997 e a Exposição Universal de Lisboa em 1998, cujo tema escolhido foi precisamente os oceanos.

Sendo Portugal um dos países com maior área de águas jurisdicionais do mundo, encontrando-se na 11^a posição, com 1,7 milhões de km², superior à de países como a China ou Índia, a possibilidade aberta com a ratificação da CNUDM, de iniciar um processo que conduz à aquisição de novos territórios marítimos, através da extensão da plataforma continental, mobilizou um processo próprio que associou a investigação marítima nacional e o aprofundamento do conhecimento dos oceanos, tendo sido criada a Estrutura de Missão para a Extensão da Plataforma Continental (EMEPC) em 2004.

Com a Estratégia Nacional para o Mar adotada em 2006 definiu-se o aproveitamento dos oceanos como uma das suas linhas de ação, enquanto fator de diferenciação e desenvolvimento, caracterizando o espaço marítimo português como contendo importantes ecossistemas oceânicos e englobando uma vasta biodiversidade (ENM, 2006). Os ambientes insulares oceânicos, o mar profundo e as planícies abissais, os montes e bancos submarinos, a Crista Média Atlântica, as fontes hidrotermais, as zonas estuarinas e lagunares, os canhões submarinos, as zonas de afloramento costeiro e os recifes rochosos existentes, conferem a Portugal um património natural único, ao qual se juntam recursos geológicos, minerais, energéticos renováveis e biotecnológicos que, no seu conjunto, representam um dos principais ativos nacionais (ENM, 2006).

Aproximando-se a parte final do período previsto para a execução da ENM (2006-2016), procedeu-se à sua revisão e atualização, tendo em conta as alterações verificadas no quadro da União Europeia. O resultado é a Estratégia Nacional para o Mar 2013-2020, colocada a discussão pública em Março de 2013, com um Plano de Ação contendo programas e projetos, com os respetivos objetivos, calendário de execução e recursos afetos (ENM, 2013). A Estratégia Nacional para o Mar 2013 – 2020 foi aprovada pelo Governo Português em janeiro de 2014, contemplando como um dos objectivos reforçar a capacidade científica e tecnológica nacional, estimular o desenvolvimento de novas áreas de ação que promovam o conhecimento do oceano e potenciem de forma eficaz, eficiente e sustentável, os seus recursos, usos e atividades.

O processo de extensão da plataforma continental foi iniciado anteriormente à adoção da ENM, constituindo, face à sua relevância, um processo próprio e que tem por base as disposições da CNUDM de 1982. Para que uma parte do fundo marinho faça parte da margem continental deve constituir o prolongamento submerso da massa terrestre do Estado costeiro, ou seja, deve existir uma continuidade na forma (morfológica) ou na natureza (geológica/geofísica) (Abreu et al., 2012). A margem continental marca a transição entre a fina e densa crusta oceânica e a crusta continental, mais espessa e de densidade menor. De um modo genérico, a margem continental, como realidade geomorfológica, pode ser caracterizada como o prolongamento direto da parte emersa dos continentes, conforme Figura 1 (Coelho, 2006). Os termos e fórmulas que descrevem os procedimentos para determinar os limites do prolongamento natural do território estão descritos no artigo 76.º da CNUDM, no qual a extensão da plataforma continental (PC) para lá das 200 milhas náuticas é condicionada por fórmulas positivas e negativas relacionadas com dados geomorfométricos, geológicos e geofísicos. A aplicação das fórmulas positivas requer, além de outras características, a determinação do pé do talude continental e da continuidade sedimentar das rochas no leito marinho (Macnab, 2007; Antunes and Pimentel, 2003; CLCS/11, 1999). Para estabelecer a continuidade sedimentar podem ser necessários dados complementares para demonstrar o contexto regional no qual é interpretada (Wood et al., 2003). Assim, a determinação da constituição química dos sedimentos pode contribuir para estabelecer a existência de continuidade sedimentar.

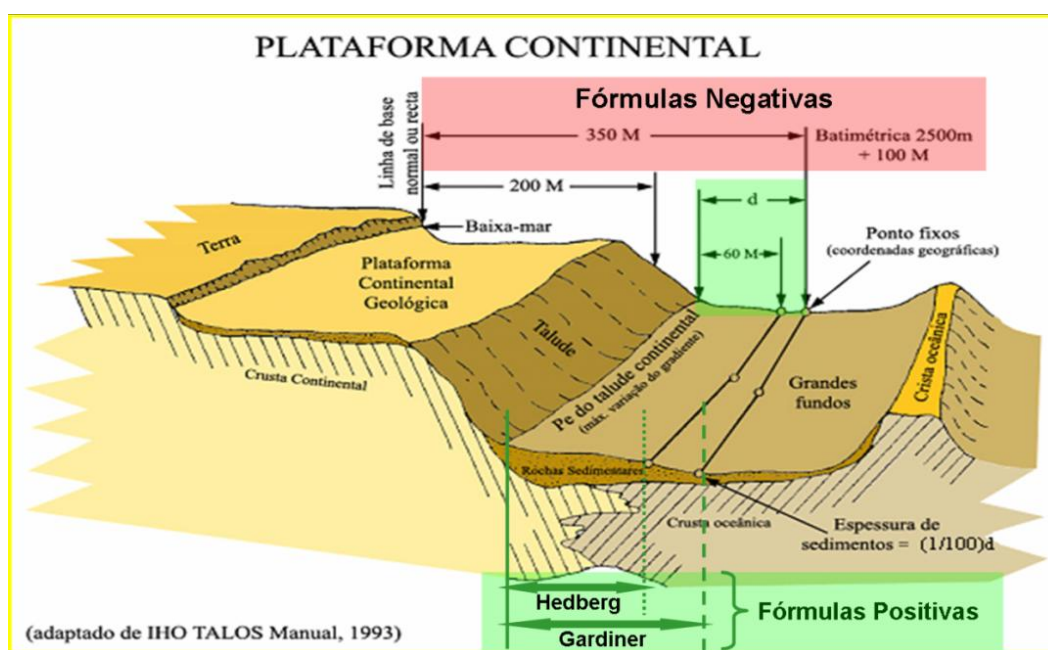


Figura 1. Plataforma continental jurídica (adaptado de Coelho, 2006).

A proposta portuguesa para a Extensão da Plataforma Continental foi preparada pela EMEPC e foi entregue à Comissão de Limites da Plataforma Continental (CLPC) a 11 de Maio de 2009 nas Nações Unidas (EMEPC, 2009). A missão da EMEPC assenta na realização de duas tarefas fundamentais: conhecer as características geológicas e hidrográficas do fundo submarino ao largo, de modo a fundamentar a pretensão de Portugal de alargar os limites exteriores da sua PC e definir os limites da PC de Portugal. Estes elementos constam da proposta, submetida à apreciação da CLPC, que analisará e se pronunciará sobre a pretensão portuguesa. Contudo, durante este processo é possível e pode ser necessário complementar a proposta apresentada com novos dados entretanto coligidos. Na Figura 2 apresenta-se o mapa incluído na proposta da EMEPC.

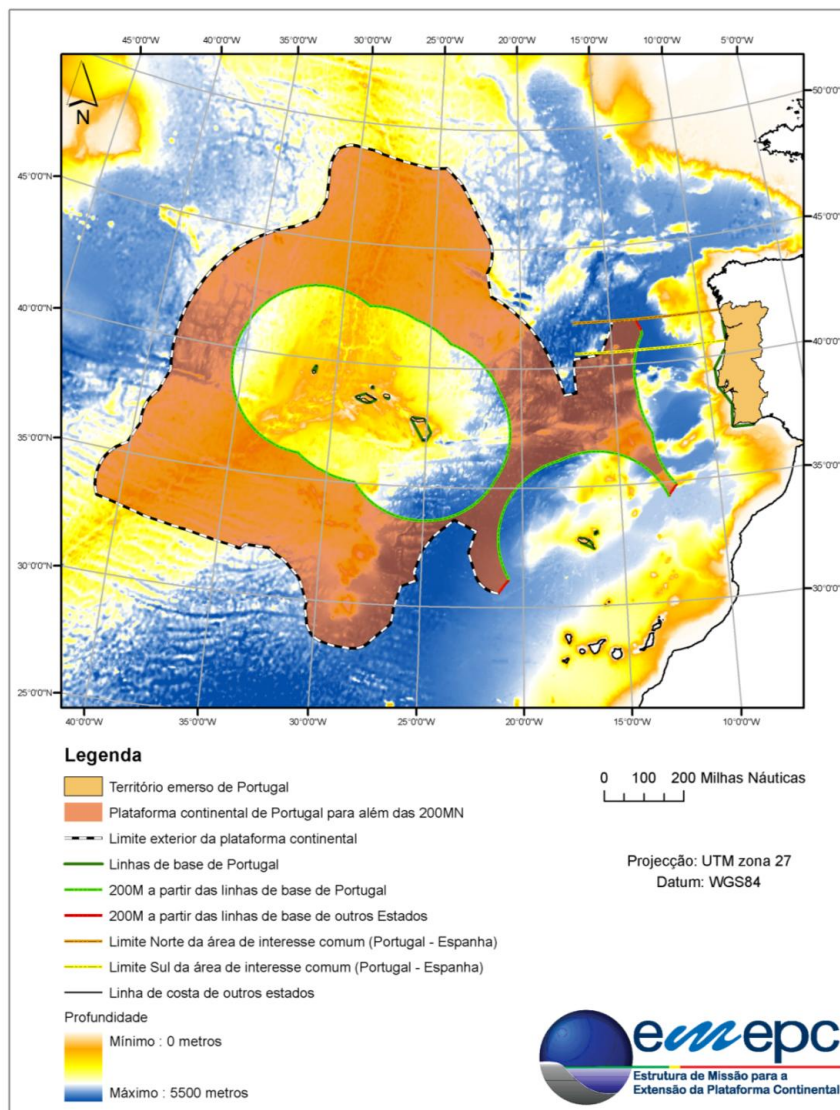


Figura 2. Mapa dos limites exteriores da extensão da plataforma continental de Portugal (adaptação da Figura nº 1 do Sumário Executivo da Proposta de Extensão da Plataforma Continental Portuguesa incluída na submissão efetuada a 11 de maio de 2009 - cedido pela EMEPC a 9 de abril de 2013).

1.3. Estudos anteriores sobre metais e nutrientes no oceano

O conhecimento do comportamento dos metais e dos nutrientes desempenha um papel fundamental na compreensão dos processos que ocorrem nos oceanos. Alguns elementos como por exemplo o cádmio, cobre, níquel, arsênio, ferro, cobalto ou molibdênio são constituintes naturais do ambiente marinho. Enquanto que alguns elementos são essenciais para os seres vivos marinhos, outros, como o chumbo ou o mercúrio, parecem não ter qualquer função biológica podendo ser tóxicos mesmo a baixas concentrações (Aparicio-González et al., 2012; Phillips, 1995). A concentração, distribuição e biodisponibilidade dos metais tem variado no tempo com a formação e evolução dos oceanos (Aparicio-González et al., 2012).

Os processos biogeoquímicos e as alterações devidas às atividades humanas nas zonas costeiras, são objeto de estudos continuados, designadamente para explicar a capacidade dos sistemas oceânicos para absorverem os contaminantes com origem terrestre e atmosférica, o tempo de residência destes compostos e a acumulação da matéria orgânica e inorgânica nos estuários e ambiente costeiro (Martin and Milliman, 1997). Diversos estudos mostram enriquecimento de metais no leito superficial e massas de água das margens oceânicas, o qual tem sido explicado pela proximidade de estuários de rios, pela deposição atmosférica e pela diagénese dos sedimentos. Os fenómenos de afloramento (*upwelling*) explicam o enriquecimento das águas superficiais em nutrientes e outros compostos com propriedades semelhantes (Apte and Day, 1998; Davis, 1993).

O estudo dos metais nos oceanos, uma vez que as suas concentrações são muito baixas, exige a utilização de métodos de amostragem, manuseamento, armazenamento e análise designados como “limpos” (Aparicio-González et al., 2012). Contudo, trata-se de métodos morosos e dispendiosos, pelo que a informação sobre a distribuição de metais é limitada, em especial no oceano profundo. A circulação, mistura e distribuição dos metais nas massas de água, os processos de remoção e entrada, incluindo a sorção a partículas, e os fluxos hidrotermais permitem a utilização dos metais como *proxy* nos estudos de paleoprodutividade (Butler et al., 2013; Aparicio-González et al., 2012; Schrope, 2010; Hinrichs et al., 2001).

Na Figura 3 e na Tabela 1 apresenta-se, respetivamente, um mapa e uma listagem referentes a locais onde foram efetuados estudos de metais e nutrientes em águas, assim como, representada a encarnado, a área em estudo. Nos trabalhos mais relevantes direcionados para o estudo das massas de água e sua relação com os nutrientes, nomeadamente o de Søliland et al. (2008), foi estudada a topografia da região da Crista

Média Atlântica, verificando-se que esta região apresenta grande relevância para a circulação e hidrografia do oceano Atlântico Norte. Em van Aken (2001) foram estudadas propriedades físicas e biogeoquímicas no oceano Atlântico Norte e na margem africana noroeste. Em Castro et al. (1998) foi efetuada a caracterização química das massas de água, permitindo comparar os seus componentes.

As distribuições de metais e nutrientes no oceano Atlântico NW, na região do mar Céltico (Cotté-Krief et al., 2002; Gall et al., 1999) e do mercúrio (Cossa et al., 2004), são descritas no âmbito do projeto *European Ocean Margin Exchange* (OMEX) do programa *Marine Science and Technology Programme* (MAST), cujo objetivo foi investigar os processos de troca (físicos, biológicos, biogeoquímicos, bênticos e atmosféricos) entre o oceano e a terra. O projeto *World Ocean Circulation Experiment* (WOCE) foi concebido para melhorar os modelos oceânicos elaborados para prever as alterações climáticas. Tendo como finalidade congregar os esforços científicos da investigação do oceano, a Comissão Oceanográfica Intergovernamental da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) promoveu diversas campanhas reunidas num estudo base abrangendo a distribuição de metais no oceano Atlântico de norte a sul, incluindo mercúrio e nutrientes, salientando-se os seguintes trabalhos: Cutter and Measures, 1999; Yeats, 1998; Landing et al., 1995; Yeats et al., 1995; Dalziel, 1995; Kremling and Pohl, 1989. Em Cossa et al., 2011, são apresentados estudos de especiação de mercúrio na região entre a Antártida e a Tasmânia (Austrália).

O Comité Científico de Investigação da Antártida (SCAR – *Scientific Committee on Antarctic Research*) coordenou e implementou um projeto em que foi obtida uma série de informação relativa não só às alterações climáticas, mas também aos impactos antropogénicos, nomeadamente presença de metais em águas e sedimentos (Bargagli, 2005). Na Península da Antártida foram também realizados estudos relacionados com o cádmio e a sua associação com a matéria orgânica e os fosfatos, nomeadamente os de Hendry et al. (2008), estudos de metais e nutrientes e as suas interrelações, e estudos só com metais (Butler et al., 2013; Corami et al., 2005; Sañudo-Wilhelmy et al., 2002; Abollino et al., 2001; Löscher, 1999; Nolting and Baar, 1994).

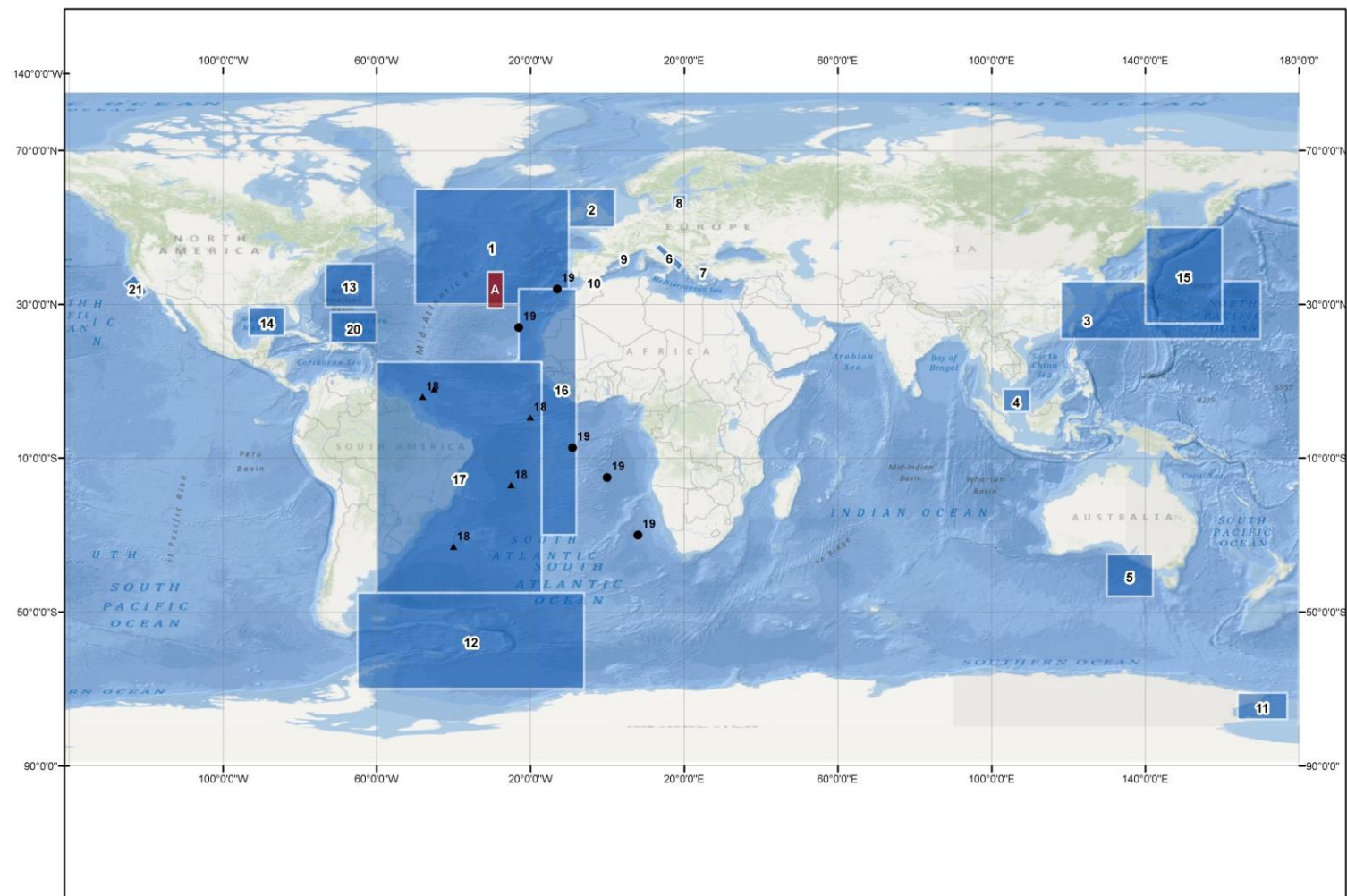


Figura 3. Localização dos pontos de amostragem de estudos sobre metais e nutrientes em amostras de água oceânica (Área em estudo **A**)
http://services.arcgisonline.com/ArcGIS/rest/services/Ocean_Basemap/MapServer e <http://seamounts.sdsc.edu/>

Tabela 1. Identificação dos locais e dos parâmetros analisados em amostras de água oceânica (o número da zona corresponde ao assinalado no mapa da Figura 3).

Zona	Local	Autores	Número de estações	Parâmetro
1	Atlântico (NW)	Reis et al., 2012	37	nutrientes
		Søiland et al., 2008	39	massas de água, propriedades da água
		Bizarro, 2007	54	metais, nutrientes
		Boye et al., 2006	6	nutrientes e ferro
		Makaoui et al., 2005		nutrientes
		Cossa et al., 2004		mercúrio, nutrientes
		Bizarro, 2003	40	metais, nutrientes
		Cotté-Krief et al., 2002	7	metais, nutrientes
		Kremling and Streu, 2001	239	metais, fosfatos e silicatos
		WOCE project (1990-1997-2002)		massas de água, nutrientes
		Nolting et al., 2000	154	zinco, nutrientes
		Kuss and Kremling, 1999	24	metais
		Gall et al., 1999	11	metais
		Yeats, 1998	6	cádmio
		Yeats and Measures, 1998	14	massas de água, nutrientes
		Cutter and Cutter, 1998	14	arsénio
		Castro et al., 1998	17	massas de água, nutrientes
		Saager et al., 1997	6	metais e nutrientes
		Landing et al., 1995	1	metais
		Kremling and Hydes, 1988		metais
		Kremling, 1985	232	metais
		Yeats and Campbell, 1983	5	metais, nutrientes
2	Atlântico (NE)	Laslett, 1995		metais
		Kremling and Pohl 1989	103	metais, nutrientes
		Danielsson et al., 1985	105	metais
3	Pacífico (NE)	Ren et al., 2010		arsénio
		Norisuye, 2007	3	metais
		Chen et al., 2005	10	cádmio
4	Índico (NE)	Yusof et al., 1994	15	arsénio
5	Pacífico (SE)	Maher, 1985		arsénio
6	Mar Adriático (Mediterrâneo NE)	Tankere and Statham 1996	9	metais
7	Mediterrâneo (NE)	Schroeder et al., 2010		nutrientes
		Kress and Herut, 2001	87	nutrientes
		Voutsinou-Taliadouri et al., 2000	324	metais
		Souvermezoglou et al., 1999		nutrientes
		Voutsinou-Taliadouri et al., 1997	11	metais
		Achterberg and Van Den Berg, 1997		metais
		Copin-Montegut et al., 1986	11	metais

Tabela 1 (continuação). Identificação dos locais e dos parâmetros analisados em amostras de água oceânica (o número da zona corresponde ao assinalado no mapa da Figura 3).

Zona	Local	Autores	Número de estações	Parâmetro
8	Mar Báltico	Stoeppler et al., 1986	17	arsénio
9	Mediterrâneo (NE)	Morley et al., 1997	50	metais
10	Mediterrâneo (NW)	Martin and Milliman, 1997		metais
		Navarro et al., 1993	13	arsénio
		Corami et al., 2005	4	metais
11	Antártida (SE)	Abollino et al., 2001	34	metais
		Grotti et al., 2001	14	nutrientes, sólidos suspensos totais
		Hendry et al., 2008		cádmio, nutrientes
		Bargagli, 2005	6	metais
12	Antártida (SW)	Serebrennikova and Fanning 2004	294	nutrientes
		Sañudo-Wilhelmy et al., 2002	19	metais
		Löscher, 1999		metais e nutrientes
		Nolting and Baar, 1994	6	metais e nutrientes
13	Atlântico NW	Barringer et al., 2007	12	arsénio e metais
		Waslenchuk, 1978		arsénio
14	Golfo do México Atlântico NW	Chakraborti et al., 1986		arsénio
15	Pacífico (NE)	Yoshimura et al., 2007	19	fosfatos
16	Atlântico (NW e SW)	Dalziel, 1995	4	mercúrio
		Yeats et al., 1995	4	metais
		Braga et al., 2008	173	nutrientes
17	Atlântico (SW)	Cutter and Measures, 1999	7	nutrientes
		Measures et al., 1995	4	massas de água, nutrientes
	Atlântico (SW)	Cutter et al., 2001	2	arsénio
18	Atlântico (NW)	Cutter et al., 2001	1	arsénio
	Atlântico (NW)	Cutter et al., 2001	3	arsénio
	Atlântico (SE)	Cutter and Cutter, 1995	1	arsénio
19	Atlântico (SW)	Cutter and Cutter, 1995	1	arsénio
	Atlântico (NW)	Cutter and Cutter, 1995	2	arsénio
20	Mar Sargão Atlântico NW	Jickells and Burton, 1988	2	metais
		Andreae, 1979	11	arsénio
		Bodewig et al., 1982		arsénio
21	Pacífico (NW)	Biller and Bruland, 2012		metais
		Biller and Bruland, 2013		metais, nutrientes
		Biller et al., 2013	51	ferro, nitratos

No que respeita aos nutrientes nas massas de água, apresentam distribuições típicas com valores mínimos à superfície, valores máximos a profundidades médias e uma diminuição gradual com a profundidade. A distribuição dos nutrientes é essencialmente controlada por processos biogeoquímicos tais como a produção e decomposição de matéria orgânica biogénica e a deposição da matéria particulada (Schroeder et al., 2010; Hendry et al., 2008; Serebrennikova and Fanning, 2004; Hirose and Kamiya, 2003; Sañudo-Wilhelmy et al., 2002; Kress and Herut, 2001; Abollino et al., 2001; Souvermezoglou et al., 1999; Nolting and Baar, 1994).

Na Figura 4 e na Tabela 2 apresenta-se, respetivamente, um mapa e uma listagem referentes a locais onde foram efetuados estudos de metais em sedimentos oceânicos, assim como, representada a encarnado, a área em estudo. Os sedimentos acumulam e armazenam uma grande variedade de compostos químicos, gravando cronologicamente as alterações que ocorrem nas condições ambientais. O estudo detalhado da sedimentologia, química e paleontologia dos sedimentos evidencia alterações ocorridas nos sistemas oceânicos (Balls et al., 1997; Rowlatt and Lovell, 1994a; Chester and Jickells, 2012).

A região Atlântica tem sido muito estudada na zona da Crista Média Atlântica devido à sua actividade hidrotermal, composição e processos físico-químicos associados, salientando-se em seguida alguns trabalhos. A fonte hidrotermal Saldanha foi estudada por Dias et al. (2011) e Dias and Barriga (2006), revelando que as amostras são oozes calcárias, constituídas por calcite biogénica (foraminíferos e cocólitos) com precipitados hidrotermais e pequenos fragmentos de litoclastos e minerais de rochas. Os sedimentos apresentam um enriquecimento em elementos como manganês, magnésio, ferro, cobre, fósforo e vanádio derivados de fluídos hidrotermais e níquel, crómio e cobalto, derivados de rochas ultramáficas. As elevadas temperaturas e a variabilidade no fluxo de fluídos são evidenciadas no estudo de Dias et al. (2010). O campo de fontes hidrotermais *Rainbow* na zona da Crista Média Atlântica foi descoberto em 1994 (Cave et al., 2002; German et al., 1999; German et al., 1996). Os estudos efetuados revelaram que o campo *Rainbow* compreende pelo menos dez grupos ativos com fontes hidrotermais de fluidos ricos em partículas. De modo a ser possível determinar a componente hidrotermal nos sedimentos de profundidade (*cores*) do *Rainbow*, foram utilizados sedimentos colhidos durante o projeto *Biogeochemical Ocean Flux Study* (BOFS) por representarem material de referência e serem considerados como tendo concentrações de *background* (referência). Os sedimentos do projeto BOFS (2 *cores*) situam-se na planície abissal da Madeira (32°53'-32°30'N e 19°16'-20°21'W) e foram colhidos a 3830 e 4660 m de

profundidade, sendo o comprimento dos *cores* de 11 e 31 cm, respetivamente. Na fonte hidrotermal de *Logatchev* localizada na Crista Média Atlântica, Chavagnac et al. (2008) estudaram a geoquímica de *cores* colhidos com o objetivo de identificar as entradas eólicas (transportadas pelo vento) na coluna de água. Estes autores concluíram que parte do material eólico que chega a esta região (14°45'N) está também presente na região das fontes hidrotermais *Rainbow* (36°14'N). Verificaram que parte do material tem origem no norte de África e que estas fontes de material eólico se têm mantido relativamente constantes nos últimos 13 000 anos. Chavagnac et al. (2005) efetuaram o mesmo tipo de estudo na fonte hidrotermal *Rainbow*, concluindo contudo que embora com contribuição de material eólico, a maior parte da contribuição para as terras raras é de origem hidrotermal e em menor percentagem a contribuição detrítica são argilas e detritos vulcânicos. Lein et al. (2001) compararam a mineralogia e geoquímica de minérios dos campos hidrotermais do *Logatchev* e do *Rainbow*.

A composição química dos sedimentos de fundo na região da Crista Média Atlântica foi relacionada com as respetivas propriedades magnéticas e com a influência da actividade vulcânica do arquipélago dos Açores (Vlag et al., 2004). O conhecimento da composição química e o cálculo das razões titânio/alumínio, bário/alumínio e carbonato de cálcio e manganês/alumínio, que estão relacionadas com a produtividade biológica, permitiram concluir relativamente aos diferentes períodos climáticos.

A origem do material nos sedimentos de fundo do Atlântico Norte entre $\approx 5^{\circ}\text{N}$ e $\approx 35^{\circ}\text{N}$ foi estudada, utilizando dados de partículas atmosféricas (constituídas por minerais argilosos), partículas nas águas superficiais e sedimentos de fundo, tendo-se verificado que, de um modo geral, há uma boa relação entre a mineralogia das argilas das partículas atmosféricas, as partículas das águas superficiais e os sedimentos de fundo, concluindo que nesta região os minerais argilosos nos sedimentos têm uma origem detrítica (Chester, 1982). A composição elementar em alumínio, ferro, manganês, cobalto, cobre e zinco foi determinada em três regiões: margens, intermédio e Crista Média Atlântica e foi relacionada com a velocidade de sedimentação. De um modo geral, as concentrações de manganês, cobalto e cobre são mais elevadas nas áreas oceânicas e relacionam-se inversamente com a taxa de sedimentação, enquanto os elementos alumínio e zinco apresentam concentrações semelhantes e independentes das velocidades de sedimentação.

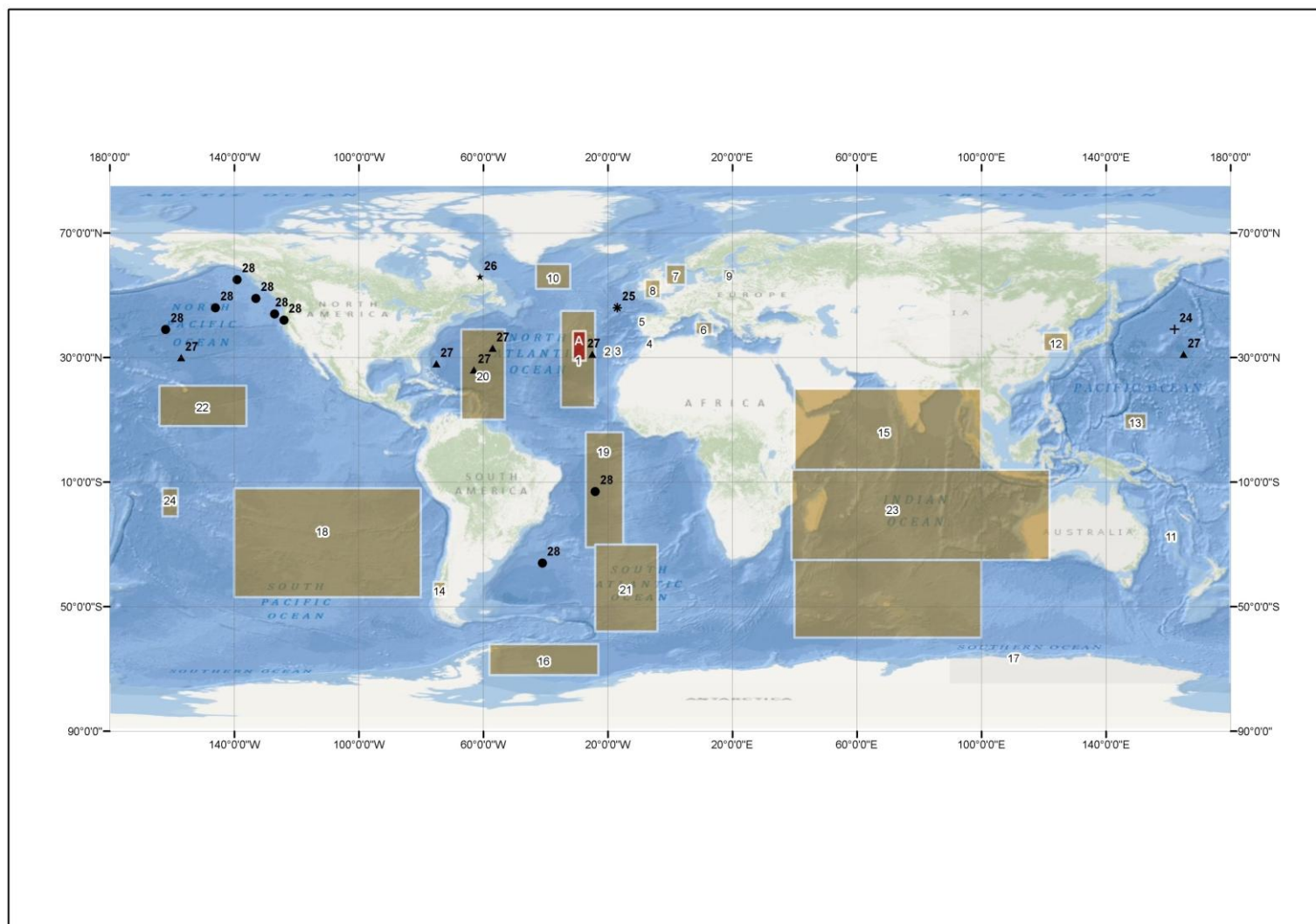


Figura 4. Localização dos pontos de amostragem de estudos de metais em sedimentos oceânicos (Área em estudo **A**)
http://services.arcgisonline.com/ArcGIS/rest/services/Ocean_Basemap/MapServer e <http://seamounts.sdsc.edu/>).

Tabela 2. Identificação dos locais e dos parâmetros analisados em amostras de sedimentos oceânicos (o número da zona corresponde ao assinalado no mapa da Figura 4).

Zona	Local	Autores	Número de estações	Parâmetro
1	Atlântico NW (MAR)	Caetano et al., 2013	4	metais e terras raras
		Dias et al., 2011	8	metais e terras raras
		Dias et al., 2010	5	terras raras
		Dias et al., 2008	1	metais e terras raras
		Chavagnac et al., 2008	2	metais e terras raras
		Dias and Barriga, 2006	18	metais e terras raras
		Chavagnac et al., 2005	2	metais e terras raras
		Vlag et al., 2004	1	metais, mineralogia
		Lein et al., 2001	6	metais
		Demina and Galkin, 2008	128	metais e terras raras
		Mills and Elderfield, 1995		terras raras
		Dennielou et al., 1999		datação
		Tucholke and Smoot, 1990		datação
		Kister and Wilhelm, 1988		datação
		Verhoef, 1985		datação
2	Atlântico NW	Cave et al., 2002	4	metais
3	Madeira (Atlântico)	Oliveira et al., 2007	75	metais
4	Marrocos (Atlântico NW)	Palma et al., 2010	57	metais
5	P.Ibéria (Atlântico NW)	Araújo et al., 2007	11	terras raras
		Araújo et al., 2002	70	metais e terras raras
6	Itália (Mediterrâneo)	Schintu, et al., 2009	8	metais
		Tranchina et al., 2008	30	metais
7	Mar do Norte (Atlântico NW)	Tørnes et al., 2002		arsénio
		Stevenson, 2001	≈39000	metais
		Bóer et al., 2001	10	metais
		Whalley et al., 1999	260	arsénio
		Balls et al., 1997	6	metais
		Rowlatt and Lovell, 1994a	577	metais
8	Mar Céltico (Atlântico)	Rowlatt and Lovell, 1994b	51	metais e carbono
	Mar Irish		66	orgânico total
9	Mar Báltico (Atlântico)	Paka and Spiridonov, 2002		arsénio
		Khalikov and Savin, 2011	2	arsénio
		Garnaga and Stankevicius, 2005	40	arsénio
		Garnaga et al., 2006	40	arsénio
		Leivuori, 1998	41	metais
10	Gronelândia Atlântico (NW)	Thomas and Bralower, 2005	93	datação, carbonato de cálcio, metais
11	Austrália (Pacífico SE)	Radke et al., 2011	18	metais e carbono orgânico total
12	China (Pacífico NE)	Fang et al., 2009	25	metais e carbono orgânico total
		Kim et al., 1999	49	metais
13	Coreia (Pacífico NW)	Jung et al., 1998	2	terras raras

Tabela 2 (continuação). Identificação dos locais e dos parâmetros analisados em amostras de sedimentos oceânicos (o número da zona corresponde ao assinalado no mapa da Figura 4).

Zona	Local	Autores	Número de estações	Parâmetro
14	Chile (Pacífico SW)	Ahumada et al., 2008	35	metais
15	Indico (NE e SE)	Alagarsamy and Zhang, 2010	35	metais
		Boström et al., 1969	13	metais
		Tlig and Steinberg, 1982	20	metais e terras raras
16	Antártida (SW)	Ribeiro et al., 2011	5	metais
		Andrade et al., 2001	14	metais
		Waheed et al., 2001	18	metais e terras raras
17	Antártica (SE)	Scouller et al., 2006	11	metais e extrações
		Snape et al., 2004	6	metais e extrações
18	Pacífico (SW)	Boström and Peterson, 1966		metais
		Boström et al., 1969	399	metais e terras raras
		Boström and Peterson, 1969	21	metais
19	Atlântico (NW)	Boström et al., 1972	202	metais
20	Atlântico (NW)	Othman et al., 1989	11	terras raras
		Collette et al., 1969		
21	Atlântico (SW)	Othman et al., 1989	6	terras raras
22	Pacífico (NW)	Othman et al., 1989	6	terras raras
23	Indico (SW)	Othman et al., 1989	11	terras raras
24	Pacífico (SW)	Othman et al., 1989	2	terras raras
25	Atlântico (NW)	Auffret et al., 1996	1	isótopos de oxigênio e carbono, granulometria, carbonato de cálcio, carbono orgânico total
26	Atlântico (NW)	Veinott et al., 2001	38	metais
27	Atlântico (NW)	Brandes, 2011	4	carbonato de cálcio, carbono orgânico total, granulometria, mineralogia
	Pacífico (NW)	Brandes, 2011	1	carbonato de cálcio, carbono orgânico total, granulometria, mineralogia
	Pacífico (NE)	Brandes, 2011	1	carbonato de cálcio, carbono orgânico total, granulometria, mineralogia a
28	Atlântico (SW)	Wildeman and Haskin, 1965	2	terras raras
	Pacífico (NW)	Wildeman and Haskin, 1965	5	terras raras

As propriedades geotécnicas do oceano profundo na região Atlântica entre 23°-33°N e 25°-75°W foram estudadas e comparadas com outros locais, nomeadamente o oceano Pacífico (Brandes, 2011), para avaliar as tendências de variação vertical de propriedades como a compressibilidade, espessura, concentração em carbonato de cálcio, caracterização mineralógica, teor em água e relacioná-las entre si. Verificou-se que a relação entre o carbonato de cálcio e a mineralogia dos sedimentos era inversa, ou seja, maior concentração de carbonato de cálcio corresponde a uma fração mineral argilosa mais baixa, concluindo que o carbonato de cálcio controla o nível de plasticidade dos sedimentos. Este autor estudou a cadeia dos montes submarinos do *Great Meteor* tendo concluído que os sedimentos contêm 50-60% de carbonatos (essencialmente cocólitos) e minerais argilosos. Por vezes, aparecem amostras de areia, sendo mais notável aos 20 m de profundidade do *core*, que consistem em carapaça de foraminíferos. A taxa de sedimentação estimada nos últimos 450 000 anos é da ordem de 0,25-0,60 cm kanos^{-1} , correspondendo neste caso a áreas de acumulação de sedimentos finos. Os montes submarinos localizados no lado este do Atlântico Norte também foram estudados por Tucholke and Smoot (1990) e Kister and Wilhelm (1988), que utilizaram métodos geomorfológicos para estimar a sua idade. Embora estes métodos não sejam precisos, permitem dar uma ideia dos padrões de vulcanismo. Verhoef (1985) caracterizou a área destes montes submarinos como tendo uma camada de sedimentos com espessura muito fina e não uniforme, sendo a idade determinada com base no padrão de sedimentação.

A taxa de sedimentação na plataforma dos Açores foi caracterizada com valores de cerca de 1,6 cm kanos^{-1} , podendo atingir 50 cm kanos^{-1} na região da Crista Média Atlântica (Dennielou et al., 1999). Esta zona é caracterizada por baixos fluxos biogénicos e terrígenos e por uma boa preservação dos carbonatos biogénicos que representam cerca de 60 a 100% das entradas. Os sedimentos dos Açores consistem em nanofósseis calcários e oozes de foraminíferos, com alguma sílica biogénica (2,7%, podendo chegar a 11% na zona da Crista Média Atlântica) e material vulcânico e terrígeno.

Tendo por objeto dois sistemas vulcânicos ativos da Ilha Terceira (Santa Bárbara e Fissural) foi estudada a heterogeneidade do manto na região dos Açores, abrangendo a análise de metais, terras raras e mineralogia em amostras superficiais (Madureira et al., 2011).

Na região do mar do Norte (Atlântico NW) foi conduzido um estudo, entre 1970 e 1986, que serviu para conhecer a natureza do fundo submarino e os processos que

levam ao transporte dos sedimentos, estabelecer uma referência sobre a ocorrência natural dos metais nos sedimentos e demonstrar a grande variação que ocorre na concentração dos metais de acordo com o tipo de sedimento (Stevenson, 2001). Como parte do programa de monitorização do meio marinho do Reino Unido foram efetuadas colheitas de amostras em Inglaterra e Gales no período de 1990/1991 tendo em vista o estabelecimento de concentrações de referência para os metais (Balls et al., 1997; Rowlatt and Lovell 1994a, 1994b).

Também com o intuito de estabelecer concentrações referência e compará-las com outros locais, Ahumada et al. (2008) estudaram a distribuição dos metais, as interações ambientais e a geoquímica da região entre 42°-46°S e 75°-72°W no oceano Pacífico.

As atividades humanas têm aumentado ao longo dos últimos anos na região da Antártida. No sentido de avaliar o impacto dessas atividades algumas áreas têm merecido especial interesse para se detetarem concentrações que sejam anómalas em metais (Ribeiro et al., 2011; Sañudo-Wilhelmy et al., 2002; Andrade et al., 2001; Waheed et al., 2001). Estudos usando diferentes técnicas de extração e fracionamento, concluíram que a utilização de HCl 1 mol L⁻¹ para a extração no sedimento < 2 mm era o que permitia uma melhor comparação inter-regional, refletindo ainda os metais que estão biodisponíveis no sedimento (Scouller et al., 2006; Snape et al., 2004).

Estudos efetuados no Atlântico NW (Gronelândia) caracterizam a contribuição detrítica e biogénica dos sedimentos, não indicando qualquer contribuição hidrotermal. A contribuição relativa de cada um destes componentes é relacionada com fatores como o clima, a circulação oceânica, a altura da coluna de água, a tectónica e a produtividade primária (Thomas and Bralower, 2005). Radke et al. (2011) estudaram as características geoquímicas dos sedimentos de fundo na área SE do Pacífico (Austrália) com o objetivo de obter informação numa região que pode ser relevante para sustentar a biodiversidade.

A distribuição de metais em sedimentos do mar Este da China, na região do Pacífico foi estudada por Fang et al. (2009), mostrando que esta região está medianamente contaminada com metais na parte interior da plataforma. Kim et al. (1999) estudaram as concentrações dos elementos alcalino-terrosos nos sedimentos do leito, em particular as razões entre estrôncio/cálcio e bário/magnésio. Concluíram que as maiores concentrações de alumínio, estrôncio e bário correspondem a regiões arenosas enriquecidas em feldspatos e que a concentração de cálcio e estrôncio correlaciona com a presença de foraminíferos e cocólitos.

No âmbito dos estudos da geoquímica dos sedimentos marinhos e da reciclagem do magma da crosta para o manto verificou-se que os sedimentos vindos da crosta reagem com a água do mar e os fluídos hidrotermais, alterando a sua composição e originando uma evolução química da crosta (Othman et al., 1989). As amostras do Atlântico, do Pacífico e do Índico foram divididas em quatro classes: argilas pelágicas de áreas de baixa velocidade de sedimentação, que incorporam metais da água do mar; oozes biogénicas, que incluem sedimentos calcários e siliciosos; sedimentos hemiplágicos, que vêm de áreas próximas de continentes e são caracterizados por velocidades de sedimentação maiores que os sedimentos pelágicos; nódulos de manganês, que crescem por precipitação da água do mar e dos fluídos intersticiais. A análise da continuidade sedimentar nos diferentes relevos do oceano Atlântico entre 10°-19°N foi efectuada com base nos estudos de distribuição e espessura dos sedimentos nas diferentes cristas oceânicas, zonas de fratura, bacias oceânicas, ilhas vulcânicas e declives continentais (Collette et al., 1969).

Verificou-se que em determinados locais, nomeadamente na zona Este do oceano Pacífico, os precipitados originários das soluções hidrotermais, relacionados com emanções vulcânicas, podem acumular metais nos sedimentos (Boström and Peterson, 1966). Foram efetuados vários estudos no oceano Índico e no Atlântico, que confirmam que muitos sedimentos destes locais apresentam pequenas variações de silício/alumínio, alumínio/(alumínio+ferro+manganês) e ferro/titânio, sendo pobres em alumínio e ricos em ferro, manganês, boro, arsénio, cádmio, vanádio e crómio quando comparados com os sedimentos pelágicos em geral (Boström et al., 1973a; Boström et al., 1972; Boström et al., 1971; Boström et al., 1969; Boström and Peterson, 1969).

Balsam and Otto-Bliesner (1995) verificaram que os conteúdos de óxidos de ferro e de hematite constituem um proxy que monitoriza a sedimentação eólica no oceano Atlântico tropical. Zimmerman (1981) tinha também identificado a contribuição das poeiras de África para os sedimentos do Atlântico Norte e que esta podia ser definida através da razão quartzo/ilite, confirmando uma migração da fração fina de minerais de sul para norte durante a última glaciação. Os processos eólicos na África do Norte transportam anualmente grande quantidade de partículas minerais do deserto para o Atlântico, Caraíbas, América, ilhas Canárias e Europa, tendo sido mostrado que a mineralogia e a composição química das poeiras transportadas estão relacionadas com as fontes geológicas, a direção e distância percorridas e o historial do transporte (Longueville et al., 2010; Castillo et al., 2008; Vanderstraeten et al., 2008; Moreno et al., 2006).

Para o conhecimento dos oceanos têm contribuído diversos outros projetos, que contemplam o estabelecimento de concentrações de referência na avaliação ambiental dos efeitos antropogénicos, designadamente no âmbito do *International Council for the Exploration of the Sea* (ICES), do *World Ocean Circulation Experimentation* (WOCE), do *Joint Global Ocean Flux Study* (JGOFS), do *Geochemical Ocean Sections Study* (GEOSECS), do *Global Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes* (GEOTRACES), da Convenção para a Proteção do Ambiente Marinho do Atlântico Nordeste (Convenção OSPAR) e outras convenções regionais.

O ICES, fundado em 1902, é a organização intergovernamental mais antiga relacionada com as ciências marinhas e com as pescas e assegura a coordenação e a promoção da investigação marinha nas áreas de oceanografia, ambiente marinho, ecossistema marinho e meio ambiente dos seres marinhos, produzindo anualmente relatórios e documentos guia relacionados com as diferentes áreas (Beszczynska-Möller and Dye, 2013; Hydes et al., 2013; Davies and Vethaak, 2012; Smedes and Booij, 2012).

O WOCE constitui parte do *World Climate Research Programme* (WCRP), tendo funcionado no período 1990 e 1997 e contemplando observações *in-situ* e por satélite do oceano global.

O JGOFS foi coordenado pelo *Scientific Committee on Oceanic Research* (SCOR), no período de 1980 a 2001, com a finalidade de estudar o ciclo do carbono e dos elementos biogénicos associados no oceano. Este projeto avaliou as trocas entre o oceano e as suas fronteiras, designadamente a atmosfera, o fundo marinho e as fronteiras continentais, controlando as concentrações e os fluxos de carbono e dos nutrientes associados, assim como o desenvolvimento da capacidade de prever, numa escala global, a resposta dos processos biogeoquímicos a perturbações antropogénicas, em particular as relacionadas com as alterações climáticas.

Coordenado por instituições da área da oceanografia, o GEOSECS teve início em 1970 e teve como objetivo estabelecer valores de base para elementos vestigiais e isótopos, para avaliar as alterações químicas futuras nos oceanos e obter um melhor conhecimento do transporte oceânico e dos processos de mistura.

A importância do estudo do ciclo dos metais levou à criação do programa GEOTRACES, o qual tem como objetivo melhorar a compreensão dos ciclos biogeoquímicos dos elementos e seus isótopos (GEOTRACES, 2007), prevendo-se que esteja concluído em 2018. No âmbito deste projeto foram já estudados os metais e a sua relação com os nutrientes e a produção primária dos oceanos (Biller and Bruland, 2014,

2013, 2012; Biller et al., 2013; Butler et al., 2013; Cutter, 2013; Lagerström et al., 2013; O'Sullivan, 2013; Remenyi et al., 2012; Sohrin and Bruland, 2011; Schrope, 2010; Milne et al., 2010).

As regiões de intervenção da Convenção OSPAR são cinco, pertencendo a região marítima adjacente a Portugal continental à região IV e a região dos Açores à região V. Esta convenção estuda as fontes de poluição, bem como os efeitos prejudiciais que exercem sobre o meio marinho, sublinhando-se neste âmbito a relevância do anexo IV da Convenção (*Assessment of the quality of the marine environment*). À semelhança da Convenção OSPAR, outras convenções regionais visam a proteção do meio marinho e da sua biodiversidade e consequentemente contribuir para o objetivo da Diretiva-quadro “Estratégia Marinha”, da União Europeia, de atingir até 2020 um bom estado ambiental nas águas marinhas: a Convenção de Barcelona para a proteção do meio marinho e da região costeira do Mediterrâneo; a Convenção de Helsínquia, para a proteção do meio marinho do Mar Báltico; e a Convenção de Bucareste, para a proteção do Mar Negro contra a poluição.

No âmbito da Convenção OSPAR, têm vindo a ser propostos valores de referência para as diferentes regiões, contudo sem contemplar a zona abrangida pela extensão da plataforma continental portuguesa, a qual se desenvolve em grande parte fora das regiões da Convenção.

1.4. Objetivos do trabalho

O presente trabalho – Metais em águas e sedimentos da Plataforma dos Açores – enquadra-se no esforço nacional de exploração do oceano e tem por finalidade contribuir para o alargamento do conhecimento da distribuição de nutrientes e metais na coluna de água e de metais nos sedimentos na região estudada. O conhecimento geoquímico dos sedimentos na região dos Açores pode reforçar a fundamentação da proposta de extensão da plataforma continental através da junção de informação complementar, prevista no âmbito do processo, apoiando a eventual prova de continuidade sedimentar dos fundos oceânicos.

O objetivo central do trabalho é conhecer as concentrações de metais e nutrientes na região oceânica da plataforma dos Açores, na coluna de água e nos sedimentos constituintes do leito do mar, e propor concentrações de referência que permitam avaliar a variabilidade natural da geoquímica dos sedimentos nesta região do Atlântico compreendida entre 29-39°N e 27-32°W.

Os objetivos específicos do trabalho proposto são:

- A. Caracterização da distribuição vertical de nutrientes e de metais na coluna de água na plataforma dos Açores e sua relação com as massas de água existentes na zona estudada;
- B. Caracterização da distribuição vertical de metais nos perfis de sedimento e relação destes valores com a mineralogia e datação dos sedimentos;
- C. Identificação de padrões de semelhança entre a área estudada e outras áreas do Oceano Atlântico;
- D. Apoiar a fundamentação da proposta de extensão da Plataforma Continental como prova eventual de continuidade sedimentar dos fundos oceânicos;
- E. Proposta de concentrações de referência para a região do Atlântico estudada, a qual não está contemplada nas regiões da OSPAR, que permita avaliar a variabilidade geoquímica natural.

1.5. Enquadramento da área de estudo

A área geográfica de estudo compreendeu a plataforma continental jurídica portuguesa a Sul do Arquipélago dos Açores, fora do eixo da Crista Média Atlântica abrangendo a crista da Terceira e os montes submarinos *Atlantis*, *Plato*, *Irving*, *Hyeres* e *Great Meteor*. Trata-se de uma região alvo de diversos estudos geológicos, que têm contribuído de modo relevante para o conhecimento dos sedimentos de fundo do Nordeste Atlântico (Kister and Wilhelm, 1988; Verhoef, 1985).

O arquipélago dos Açores encontra-se a 37°-40°N e 25°-31°W no oceano Atlântico Norte, próximo da Crista Média Atlântica e da junção tripla das placas tectónicas entre a América, África e Eurásia. O arquipélago é composto por nove ilhas vulcânicas emergindo da plataforma dos Açores, definida pela batimetria dos 2000 m (Gaspar et al., 2011; Lourenço et al., 1998), apresentando uma orientação oeste-noroeste e este-sueste e ocupando cerca de 400 000 km². As ilhas são geologicamente caracterizadas por variações elementares e isotópicas significativas (Madureira et al., 2011).

Para leste da Crista Média Atlântica, a fronteira norte da plataforma dos Açores é definida por um sistema de cristas de 550 km conhecido como a crista da Terceira. As ilhas de S. Miguel, Terceira e Graciosa, assim como o banco submarino D. João de Castro, estão todos localizados ao longo desta crista e separados por zonas vulcânicas profundas que se encontram 3200 m abaixo do nível do mar na base de *Hirondelle* (Beier et al., 2008; Lourenço, 2007; Cruz et al., 2006; Vogt and Jung, 2004). Para sul, na placa

de *Cruiser*, o monte submarino de *Irving*, na área norte central (topo a 265 m), é um dos três maiores picos vulcânicos seguido do monte submarino *Hyeres* a sul (topo a 300 m) e do monte submarino *Cruiser* a norte (profundidade 735 m). Os topos destes montes submarinos praticamente não têm sedimentos (Tucholke and Smoot, 1990).

O monte submarino *Great Meteor*, localizado 150 km a sul da placa *Cruiser*, mostra um topo largo e aplanado, com um mínimo de profundidade de 275 m (Ulrich, 1971) e coberto por uma secção sedimentar de 400 m de espessura (Hinz, 1969). Este monte submarino é globalmente um dos mais bem estudados, designadamente quanto às relações entre os movimentos das massas de água em redor da estrutura do monte e a distribuição biológica (Mohn, 2010; Gad, 2009; Christiansen, 2003; Pratt, 1963).

Os grupos vulcânicos dos montes submarinos *Atlantis*, *Plato*, *Tyro*, *Cruiser* e *Great Meteor* foram provavelmente formados durante o Cretáceo. Atribui-se a idade de 22 Ma ao complexo formado por estes montes, tendo em conta as datações com K-Ar para duas amostras vulcânicas do *Great Meteor*, que indicaram idades de 11 Ma e $16,3 \pm 0,4$ Ma e a identificação de grandes quantidades de foraminíferos com idades de 23-19 Ma no monte *Hyeres* (Tucholke and Smoot, 1990).

1.6. Caracterização da campanha oceanográfica realizada no âmbito deste estudo

No período de 15 de Maio a 13 de Junho de 2007 realizou-se a campanha oceanográfica designada por EMEPC/AÇORES/G3/2007 a bordo do navio SV *Kommandor Jack*, ao serviço da Estrutura de Missão para a Extensão da Plataforma Continental (EMEPC). Foi finalidade desta campanha complementar com operações geofísicas, geológicas e oceanográficas os trabalhos de caracterização batimétrica anteriormente efetuados ao longo dos montes submarinos *Atlantis*, *Plato*, *Hyeres* e *Great Meteor*, a fim de fundamentar a proposta de extensão da plataforma continental portuguesa para além das 200 milhas náuticas.

No âmbito da campanha realizaram-se também recolhas de amostras de água e de sedimentos para o presente estudo, respetivamente em sete e cinco estações. Na Figura 5 apresentam-se as estações amostradas (águas a encarnado e símbolo +; sedimentos a preto e símbolo ♦).

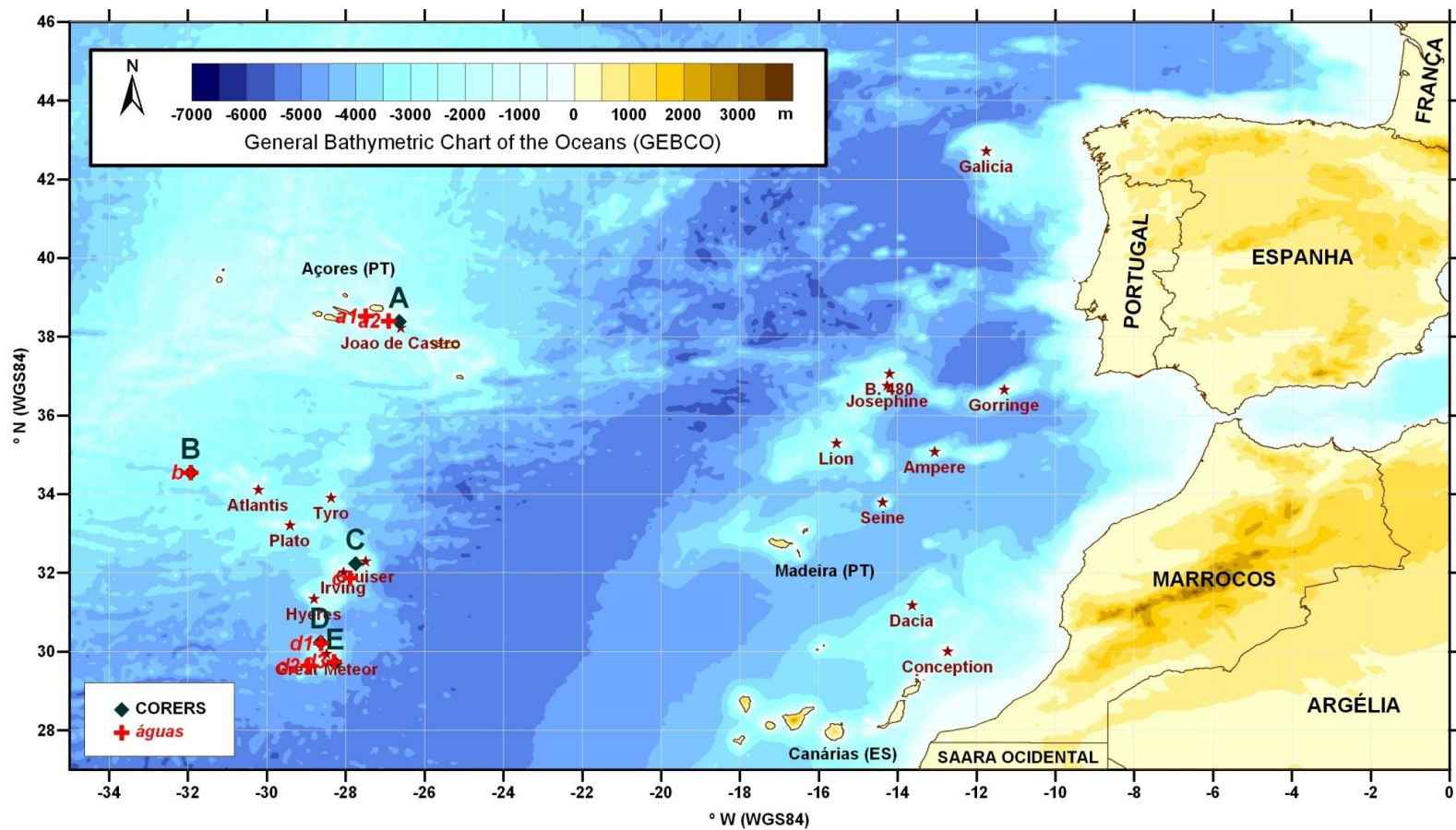


Figura 5. Estações de amostragem das águas e dos sedimentos no âmbito deste estudo (http://services.arcgisonline.com/ArcGIS/rest/services/Ocean_Basemap/MapServer e <http://seamounts.sdsc.edu/>).

1.7. Estrutura do trabalho

A estrutura do trabalho é desenvolvida nos capítulos 1 a 5: no presente capítulo é abordada a importância dos oceanos, a relação de Portugal com o mar, o estado da arte relativamente aos conteúdos de metais e de nutrientes nos oceanos, é efetuado o enquadramento da área de estudo e são estabelecidos os objetivos do trabalho; no capítulo 2 são apresentados e discutidos os resultados dos metais e nutrientes nas massas de água; no capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados de metais nos sedimentos; no capítulo 4 são propostas concentrações de referência para vários elementos nas águas e nos sedimentos da área estudada; no capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais.

No decurso do trabalho já foram publicados três artigos com dados que são parte integrante desta dissertação:

- C. Palma, A.I. Lillebø, M. Valença, E. Pereira, M.P. Abreu, A.C. Duarte, 2009. *Mercury in sediments of the Azores deep sea platform and on sea mounts south of the archipelago – Assessment of background concentrations*, Marine Pollution Bulletin, 58, 1566-1587;
- C. Palma, A.I. Lillebø, C. Borges, M. Souto, E. Pereira, A.C. Duarte, M.P. Abreu, 2012. *Water column characterisation on the Azores platform and at the sea mounts south of the archipelago*, Marine Pollution Bulletin, 64, 1884-1894;
- C. Palma, A. Oliveira, M. Valença, J. Cascalho, E. Pereira, A.I. Lillebø, , A.C. Duarte, M.P. Abreu, 2013. *Major and minor element geochemistry of deep-sea sediments in the Azores Platform and southern seamount region*, Marine Pollution Bulletin, 75, 264-275.

Capítulo 2 - Caracterização das massas de água da plataforma dos Açores (29-39°N e 27-32°W)

Capítulo 2 - Caracterização das massas de água da plataforma dos Açores (29-39°N e 27-32°W)

2.1. Introdução

Os oceanos são constituídos por massas de água que se podem diferenciar pela temperatura, salinidade e outras características tais como a concentração de nutrientes ou as comunidades de organismos. As massas de água estão sujeitas a movimentos verticais e horizontais, os quais controlam o seu transporte físico e dos seus constituintes, na forma dissolvida e particulada, pelo que o estudo e descrição das distribuições espaciais daqueles constituintes revelam-se essenciais na compreensão dos ciclos biogeoquímicos que têm lugar no oceano e afetam o leito e os sedimentos de fundo. A temperatura, a salinidade e a pressão determinam a densidade e as profundidades a que as massas de água se movimentam (Butler et al., 2013; Chester and Jickells, 2012; Boye et al., 2012; Schrope, 2010; Ellwood, 2008; Serebrennikova and Fanning, 2004; van Aken, 2001; Brown et al., 2004). Para as comparações de temperatura e por forma a corrigir o efeito da profundidade utiliza-se a temperatura potencial, a qual corresponde à temperatura de uma parcela de água se movida adiabaticamente entre diferentes profundidades e correspondentes valores de pressão (Talley et al., 2011).

As características físico-químicas dos oceanos são afetadas por processos de mistura, os quais são devidos a fenómenos de difusão molecular e turbulência (Brown et al., 2004). A mistura por difusão molecular resulta do movimento individual das moléculas em resultado dos gradientes de concentração presentes e é em geral lenta. A mistura por turbulência resulta de movimentos não lineares forçados por diversos processos: variações de velocidade nas correntes laterais ou verticais; movimentos das águas sobre leitos do mar irregulares ou junto a linhas de costa irregulares; correntes de maré e remoinhos transportados em correntes gerais. É em geral um processo mais rápido e pode colocar próximas águas com características muito diferentes. As massas de água estão separadas por camadas com menor ou maior espessura e com diferentes gradientes de temperatura e salinidade. Estas camadas variam de espessura de região para região, podendo ter de 0,2 a 0,3 m até 20 a 30 m de espessura (Brown et al., 2004).

As massas de água superficiais incluem as águas bem misturadas da superfície dos oceanos acima da termoclina, i.e. acima da profundidade a que se dá uma variação brusca de temperatura. As massas de água mais profundas possuem características físicas e químicas próprias e podem ser encontradas abaixo da termoclina.

As massas de água superficiais que se encontram na área central do Atlântico são a *Eastern North Atlantic Central Water* (ENACW) e a *Western North Atlantic Central Water* (WNACW) que se distinguem pela densidade, devido à sua diferença de salinidade. As massas de água intermédias consistem na *Mediterranean Overflow Water* (MOW), na *Deep Mediterranean Water* (DMW), na *Subarctic Intermediate Water* (SUIW), na *Labrador Sea Water* (LSW) e na *Antartic Intermediate Water* (AAIW), que se distinguem em gamas de salinidade, consoante a área de formação e concentração de sílica. As massas de água profundas consistem na *North Atlantic Deep Water* (NADW), na *North Eastern Atlantic Deep Water* (NEADW) e na *Lower Deep Water* (LDW), que se caracterizam por diferenças na salinidade, temperatura e concentração de sílica (Talley et al., 2011; Emery, 2001).

A massa de água ENACW corresponde a duas massas de água de origens distintas: a primeira, menos profunda (ENACWt, t de *tropical*), é formada na área dos Açores (Fiuza and Halpern, 1992, in Ríos et al., 1992); a mais profunda (ENACWp, p de *polar*) é formada no Atlântico Norte (Harvey, 1982, in Rios et al., 1992). Contudo, Pérez et al. (1995) identificam que a massa de água ENACW apresenta uma variação ao longo do tempo, podendo as suas características afastar-se dos dois padrões indicados (*tropical* e *polar*), o que não se verifica em relação à massa de água WNACW, a qual é considerada menos variável ao longo do tempo. A massa de água WNACW, presente a oeste da Crista Média Atlântica, tal como definida por Iselin (1936) (in Ríos et al., 1992), é menos salina que a ENACW (Harvey, 1992, in van Aken, 2001; Emery and Meincke, 1986; Emery, 2001). Alguns autores identificam como causa para esta diferença de salinidade a mistura com a massa de água MOW, a mais salina na área central do Atlântico (Lozier et al., 1995; Pollard et al., 1996).

As massas de água intermédias formadas a norte e a este da Crista Média Atlântica distinguem-se com base no respetivo processo de formação atendendo que as águas a norte são menos salinas, e a este, com influência do Mediterrâneo, são mais salinas (Paillet et al., 1998). A este da Crista Média Atlântica, observam-se duas massas de água relativamente salinas e a diferentes profundidades, a *Mediterranean Overflow Water* (MOW), menos profunda, e a *Deep Mediterranean Water* (DMW), mais profunda e formada por um processo de mistura designado como *Salt Fingering*, entre a massa de água LSW e MOW (Paillet et al., 1998; Harvey and Arhan, 1988). A norte da área de estudo, observam-se duas massas de água a diferentes profundidades, a *Labrador Sea Water* (LSW), mais profunda e a *Subarctic Intermediate Water* (SUIW), menos profunda, ambas com valores de salinidade inferiores às massas de água formadas a este da Crista

Média Atlântica (Paillet et al., 1998; Harvey and Ahran, 1988). A AAIW é uma massa de água pouco salina relativamente à MOW, tal como a SUIW, mas com uma concentração de sílica superior às restantes (Harvey and Ahran, 1988; van Aken, 2000a; Tsuchiya, 1989; Álvarez et al., 2004).

As massas de água profundas no Atlântico Norte são formadas pela *North Atlantic Deep Water* (NADW) e pela *Antarctic Bottom Water* (AABW). A NADW é constituída pela *Iceland-Scotland Overflow Water* (ISOW) e pela *Denmark Strait Overflow Water* (DSOW) (Talley et al., 2011), enquanto que a AABW designa-se por *Lower Deep Water* (LDW) a norte de 11°N (Schmitz and McCartney, 1993). Para além das propriedades de temperatura e salinidade que as caracterizam, estas massas de água distinguem-se pela concentração de sílica, a qual atinge valores muito elevados nas águas de fundo da Antártida (AABW). As concentrações de sílica são de 50 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ na LDW (Reinthal et al., 2013), 10,9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ na ISOW (Reinthal et al., 2013) e 9,3 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ na DSOW (Álvarez et al., 2004). A mistura das massas de água intermédias (LSW e MOW) com as massas de água profundas (ISOW e LDW) no Atlântico Nordeste resulta na massa de água NEADW (van Aken, 2000b), a qual se prolonga para sul na área central do Atlântico Norte (Reinthal et al., 2013). A NEADW distingue-se relativamente às restantes massas de água profundas através da concentração de sílica (30 $\mu\text{mol kg}^{-1}$), da salinidade (34,94) e da temperatura potencial (2,71°C), sabendo que a DMW e que a LDW possuem respetivamente maior salinidade e maior concentração de sílica e que a LSW e a ISOW possuem menor concentração de sílica (Reinthal et al., 2013).

Os constituintes existentes nas massas de água na forma de material particulado e que afetam o seu comportamento têm como principais fontes: as descargas dos rios, que transportam partículas em suspensão para o mar; as poeiras transportadas pelo vento; as cinzas vulcânicas; o material derivado da quebra de meteoritos; as fontes hidrotermais que libertam fluidos ricos em metais para o oceano; e as trocas que ocorrem entre as águas subterrâneas e os aquíferos costeiros. Muito deste material é rapidamente depositado no leito marinho, embora algumas destas partículas devido às suas pequenas dimensões contribuam para o material particulado nas águas. Material particulado biogénico, isto é, partículas que resultam da produção biológica e cujas dimensões são cerca de 100 μm também contribuem para o material particulado na água do mar (Brown et al., 2004; Sander and Koschinsky, 2011). O material depositado no leito marinho e que transporta diversos componentes pode sofrer reações químicas, originando a sua decomposição e a libertação de elementos ou substâncias para o oceano (Libes, 2009). Os constituintes maioritários são aqueles que ocorrem em concentrações superiores a 1

mg kg^{-1} , correspondem a 99,9% dos sais dissolvidos no oceano e apresentam um comportamento quase conservativo, ou seja, a sua concentração praticamente não varia no tempo. Como exemplo têm-se os iões cloro, sódio, sulfato, magnésio, cálcio e potássio. Os constituintes minoritários são aqueles cujas concentrações são cerca de ou inferiores a 1 mg kg^{-1} e não apresentam um comportamento conservativo. Os elementos minoritários, em geral, apresentam tempos de residência curtos e alguns são utilizados pelos organismos marinhos em muitos processos enzimáticos devido às suas propriedades. As concentrações dos diferentes constituintes na água do mar variam entre $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ para o ião cloro e $10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ para o ouro ou o bismuto (Libes, 2009).

A composição relativa da água do mar em elementos maioritários e minoritários mantém-se aproximadamente constante, apesar de alguma variabilidade espacial e temporal, devido aos mecanismos de mistura que são eficientes e aos ciclos biogeoquímicos que permitem que se mantenha o balanço de entradas e saídas de material (Libes, 2009).

O carbono é um dos constituintes dissolvidos maioritários nas águas oceânicas, o que juntamente com os nutrientes e a intensidade luminosa, contribuem para o crescimento do fitoplâncton. Este existe maioritariamente na zona fótica, onde chega a intensidade luminosa, sendo nesta zona que os nutrientes são utilizados pelos produtores primários.

Ao contrário do que acontece com os principais iões que se encontram dissolvidos na água dos oceanos numa concentração aproximadamente constante, os nutrientes podem apresentar concentrações muito variáveis. A sua distribuição é controlada frequentemente por processos físicos como convecção, advecção, mistura e difusão e por processos biológicos e biogeoquímicos. Os nutrientes (nitratos e fosfatos) envolvidos nos processos nutricionais e incorporados nos tecidos moles do fitoplâncton durante a fotossíntese, são continuamente removidos das camadas superficiais apresentando concentrações mais baixas. Em camadas intermédias a sua concentração aumenta rapidamente com a profundidade como resultado do afundamento (*sinking*) das partículas biogénicas e dos movimentos verticais do zooplâncton e de outros animais. Por vezes o máximo de concentração para os nitratos e fosfatos é encontrado entre 500 e 1500 metros. A partir desta camada a concentração mantém-se elevada e pode aumentar lentamente ou não aumentar com a profundidade. A sílica, que é um constituinte do exoesqueleto de algas unicelulares planctónicas (diatomáceas), apresenta um perfil vertical em profundidade semelhante aos nitratos e fosfatos, embora a sua dissolução

ocorra a todas as profundidades e a sua regeneração seja mais lenta, pelo que as concentrações vão aumentando lentamente em profundidade (Chester and Jickells, 2012). Seguindo o perfil vertical, abaixo da zona fótica, as concentrações de oxigénio diminuem até atingirem valores mínimos na zona afótica (sem atividade fotossintética). Como resultado, o perfil vertical típico dos nutrientes corresponde a uma diminuição na zona fótica e a um aumento gradual com a profundidade (Pilson, 1998; Schroeder et al., 2010).

Alguns elementos metálicos são essenciais para os seres vivos, pelas funções que desempenham em processos biológicos, no entanto, alguns podem ser tóxicos ou tornar-se tóxicos a partir de determinadas concentrações, afetando a qualidade do ambiente marinho (Mason, 2013; Lee, et al., 2011; Ho et al., 2010). O estudo da sua distribuição no oceano profundo é essencial para compreender a circulação e mistura de cada metal na coluna de água (Aparicio-Gonzalés et al., 2012).

A distribuição vertical dos metais nas zonas costeiras ou no oceano profundo é determinada: pela tendência dos metais para formarem complexos com a matéria orgânica dissolvida; pela solubilidade dos hidróxidos, carbonatos ou outras frações; e pela capacidade dos metais para serem sorvidos pelas partículas orgânicas ou inorgânicas, ou pelos organismos. A distribuição vertical dos metais nos oceanos pode ser agrupada em três categorias, refletindo a sua reatividade, a interação com os processos biogeoquímicos no oceano e tendo em conta a diferente reatividade e partição entre a fração aquosa e sólida (Mason, 2013; Biller and Bruland, 2013; Aparicio-Gonzalés et al., 2012; Libes, 2009; Bruland et al., 1991). Uma categoria corresponde aos constituintes não reativos ou conservativos, que são geralmente iões majoritários e alguns metais. Estes constituintes são pouco reativos e muito solúveis nas águas oceânicas, variando pouco a sua distribuição com a profundidade, observando-se tempos de residência longos no oceano. Como exemplo tem-se os metais molibdénio, antimónio, tungsténio e urânio e os iões majoritários sódio, cálcio, potássio e cloro. O arsénio também apresenta pequena variação da concentração com a profundidade devido à sua elevada solubilidade e baixa reatividade, pelo que se pode incluir nesta categoria (Mason, 2013). Uma outra categoria está associada aos elementos com um comportamento semelhante aos nutrientes ou elementos recicláveis, que são assimilados pelo material biológico nas águas superficiais e cuja distribuição está relacionada com a produção de partículas biológicas e com os processos de decomposição no oceano. Estes elementos apresentam concentrações baixas nas águas superficiais e concentrações mais elevadas em profundidade. Este processo de remoção de metais dissolvidos nas águas oceânicas pode resultar da atividade biológica (processo ativo) ou de um processo passivo em que

os elementos possam ficar associados à matéria particulada viva e não viva, sofrendo um afundamento (*sinking*) progressivo na coluna de água (Mason, 2013). São exemplos o zinco, cádmio, germânio e selênio. O ferro e o cobre apresentam uma distribuição vertical variável, ou seja, apresentam concentrações mais baixas à superfície, enquanto que em águas profundas o perfil vertical de concentração parece ser influenciado pela recirculação de material e pelos processos de precipitação e remobilização. Tal como os nutrientes, o ferro dissolvido em determinadas áreas oceânicas apresenta concentrações baixas à superfície e uma regeneração em profundidade. Noutras áreas, em particular quando há entradas devido às poeiras, as concentrações de ferro são mais elevadas à superfície (Mason, 2013; Aparicio-Gonzalés et al., 2012; Bruland and Lohan, 2003). A terceira categoria é composta por elementos que são reativos e relativamente insolúveis, e cujas entradas maioritárias no oceano ocorrem através da atmosfera. Por exemplo, o mercúrio e o chumbo apresentam concentrações mais elevadas à superfície quando comparadas com as águas profundas, refletindo a entrada atmosférica. Estes metais apresentam tempos de residência curtos, sendo removidos das águas superficiais devido à decomposição das partículas biológicas (Mason, 2013).

Elevadas quantidades de metais na forma dissolvida, como por exemplo de cobre, zinco, cádmio e chumbo, estão na forma de complexos orgânicos no oceano profundo, desempenhando um papel importante no ciclo biogeoquímico dos metais (Chester and Jickells, 2012).

A caracterização dos parâmetros físico-químicos das massas de água como o oxigénio dissolvido e o dióxido de carbono, os nutrientes, o carbono orgânico particulado e dissolvido e ainda a matéria orgânica, o material particulado em suspensão e os metais dissolvidos e particulados, são fundamentais na perceção da natureza dos ciclos biogeoquímicos nos oceanos (Chester and Jickells, 2012).

2.2. Material e métodos

2.2.1. Recolha e processamento das amostras de água *in situ*

2.2.1.1. Amostragem da coluna de água

As sete estações de amostragem para caracterização físico-química da coluna de água (Figura 6) foram designadas como A1, A2, B, C, D1, D2 e D3, tal como apresentado no capítulo 1, seção 1.6. De referir que os locais de amostragem foram ajustados aos objetivos da extensão da Plataforma Continental.

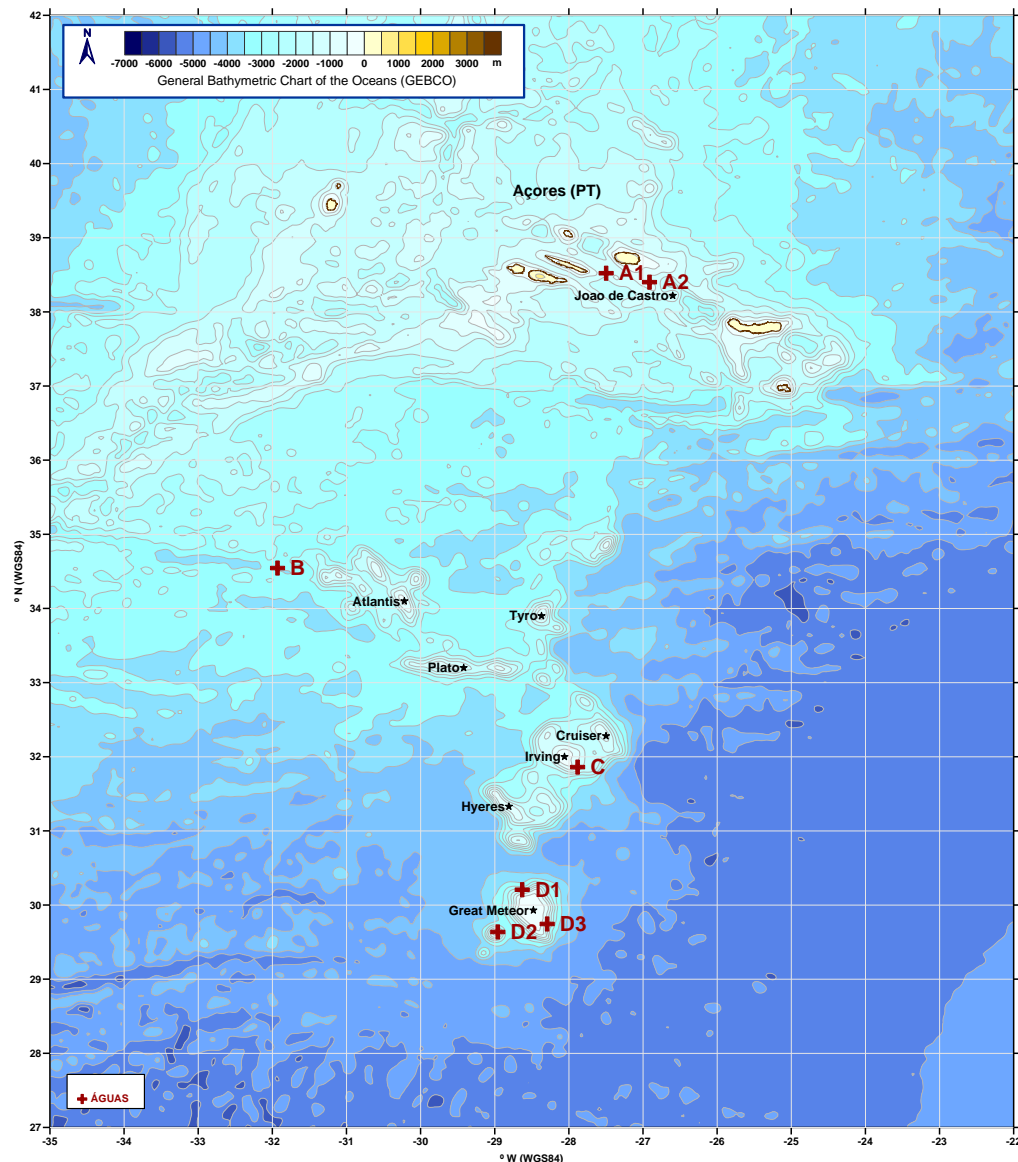


Figura 6. Localização das estações de amostragem para a recolha das amostras de água (http://services.arcgisonline.com/ArcGIS/rest/services/Ocean_Basemap/MapServer e <http://seamounts.sdsc.edu/>).

Em cada estação de amostragem foi efetuado o registo do posicionamento do navio em coordenadas geográficas referidas ao *datum* WGS-84 (Tabela 3), obtidas em tempo real por equipamento GPS de bordo; as colheitas foram efetuadas com garrafas *Niskin* de 2,5 e de 5 litros, instaladas numa *rosette* General Oceanics Mk. 1015 (Figura 7 (a) e 7 (b)); os perfis de variação, em função da profundidade, dos parâmetros temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e turbidez, foram medidos com uma sonda CTD (Conductivity, Temperature, Depth) Idronaut Ocean Seven 316 (Figura 7 (c)) e as amostras foram colocadas em contentores apropriados (Figura 7 (d)).

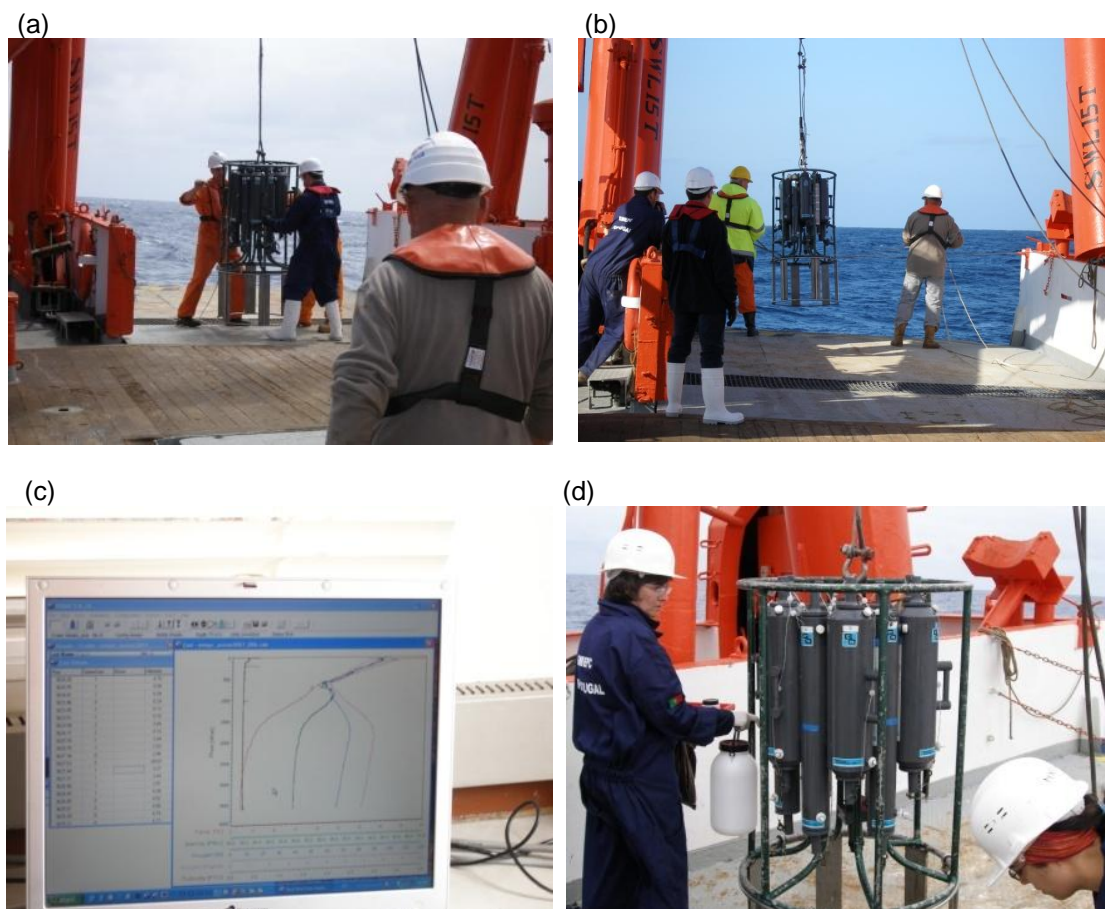


Figura 7. Preparação da rosette (a) e (b), perfis de parâmetros (c) e colheita de amostras de água com a rosette (d).

Na Tabela 3 é apresentada a identificação das estações de amostragem, data de colheita da amostra, coordenadas geográficas e altura da coluna de água.

Tabela 3. Identificação das estações de amostragem, data de amostragem, coordenadas geográficas e altura da coluna de água.

Estação	Data ano/mês/dia	Coordenadas (WGS-84)		Altura da coluna de água (m)
		Longitude-N gg°mm'ss.ss''	Latitude-W gg°mm'ss.ss''	
A1	2007/05/17	38°31'21.51''	27°29'53.74''	1383,8
A2	2007/05/19	38°24'07.15''	26°54'47.84''	698,1
B	2007/05/23	34°32'44.89''	31°55'52.21''	3667,0
C	2007/06/02	31°51'39.37''	27°52'58.34''	997,8
D1	2007/05/26	30°12'25.93''	28°37'49.21''	2593,0
D2	2007/05/27	29°38'14.88''	28°57'35.23''	299,5
D3	2007/05/29	29°44'43.53''	28°17'38.06''	1474,0

Na Tabela 4 é identificada a altura da coluna de água a que foram efetuadas as colheitas. A escolha da altura da coluna de água da amostragem foi efetuada de acordo com os perfis obtidos nos parâmetros temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e turbidez.

Tabela 4. Identificação da altura da coluna de água a que foram efetuadas as colheitas das amostras de água.

Estação	Altura da coluna de água (m)										
A1	1	9,9	22,3	38,5	58,2	100,2	201,1	395,1	695,0	991,3	1383,8
A2	1	9,0	19,0	40,0	57,9	102,1	201,2	297,4	396,3	497,4	698,1
B	1	46,0	598,1	1092	1680,8	2861	3667				
C	1	50,8	102,4	202,2	601,6	800,1	997,8				
D1	1	20,9	152,4	398,5	805	1803	2593				
D2	1	25,4	52,8	101,1	154,5	201,5	299,5				
D3	1	49,5	102,8	201,5	602,7	902,4	1474				

Em todas as estações foram recolhidas amostras de água de superfície para determinação de clorofilas recorrendo ao uso de um balde de plástico.

Para o estudo dos metais presentes nas amostras de água, foram selecionados os elementos cobre, cádmio, chumbo e arsénio. Esta escolha teve a ver com o facto de as concentrações dos metais em amostras de água oceânica serem geralmente muito baixas, pelo que a contaminação e a perda de determinando são fatores a ter em consideração. As condições de amostragem, tais como o material usado na recolha e sua lavagem, assim como o ambiente laboratorial onde as amostras são filtradas e acondicionadas até chegarem aos laboratórios onde são efetuadas as quantificações, são aspetos essenciais para a obtenção de resultados fiáveis. Relativamente à recolha das amostras, esta foi efetuada com garrafas Niskin de PVC. O navio que foi utilizado durante a campanha oceanográfica, não estava equipado com um laboratório “limpo” e adequado ao tratamento de amostras desta natureza. Por este motivo, optou-se por escolher para quantificação posterior os elementos em que se considerou ser possível realizar maior controlo da contaminação, devido à experiência acumulada na sua análise.

Nas amostras de água recolhidas com as garrafas Niskin, os parâmetros físico-químicos temperatura, salinidade, oxigénio dissolvido, pH e potencial redox, foram determinados com uma sonda YSI - Modelo 556, imediatamente a seguir à recolha da *rosette* e à transferência das amostras para recipientes apropriados (frascos de polipropileno de 100 mL).

2.2.1.2. Tratamento das amostras de água em laboratório

As amostras de água para análise de metais e do metalóide arsénio, foram filtradas, após colheita, com filtros Whatman (*membrane filters, cellulose acetate*), de tamanho de poro de 0,45 μm (WCA *Type*) e conservadas através da adição de 1 mL de ácido nítrico supra puro 65% (HNO_3 s.p.) por 1 L de amostra, sendo em seguida refrigeradas a 4°C.

As amostras de água para a análise dos nutrientes nitrato (NO_3), nitrito (NO_2), amónia (NH_4), sílica (SiO_2) e fosfatos (PO_4), sulfatos (SO_4), azoto e fósforo total dissolvido (N_{TD} , P_{TD}) foram filtradas com filtros Whatman (*membrane filters, cellulose acetate*), de tamanho de poro 0,45 μm (WCA *Type*) e conservadas por congelação a -18°C. As amostras de água para análise de azoto e fósforo total (N_{T} , P_{T}) não foram filtradas, o que as diferencia das amostras usadas para a quantificação azoto e fósforo total dissolvido (N_{TD} , P_{TD}), sendo conservadas por congelação a -18°C.

Para a determinação das clorofilas, nas amostras de superfície, foram filtrados 5 L de água com filtros Gelman GN-6 de tamanho de poro 0,45 μm , sendo estes conservados por congelação a -18°C.

Na Figura 8 apresentam-se alguns detalhes do processo de filtração de amostras de água para determinação de metais, do metalóide As e dos nutrientes.



Figura 8. Filtração de amostras de água para determinação de metais, metalóide As e nutrientes.

2.2.2. Metodologias analíticas

As determinações de nutrientes, metais e metalóide arsénio, nas amostras de água, foram efetuadas no laboratório do Instituto Hidrográfico (IH).

2.2.2.1. Clorofila a, b, c e feopigmentos

Para a determinação das clorofilas *a*, *b* e *c* e feopigmentos (clo *a*, clo *b*, clo *c* e Feo), os filtros foram descongelados na véspera da análise, procedendo-se à extração dos pigmentos fotossintéticos com a adição de 8 mL de acetona a 90%. Em seguida o extrato foi colocado em agitação num *vortex* para promover a passagem dos pigmentos para a fase orgânica; os extratos permaneceram em repouso ao abrigo da luz e em ambiente refrigerado durante 24 horas e foram depois centrifugados durante 10 a 15 minutos a 3 000 rpm numa centrífuga Heraeus Megafuge 1.0, de modo a remover a matéria particulada. A determinação dos pigmentos foi efetuada num espectrómetro UNICAM UV/VIS Spectrometer UV2, com leitura da absorvência a 663, 645 e 630 nm para determinar o conteúdo em clorofilas *a*, *b* e *c*, respetivamente. Foi lida a absorvência a 750 nm de modo a corrigir a influência da turbidez na amostra. A mesma amostra foi acidificada com 1 a 2 gotas de HCl 0,1 mol L⁻¹ e a absorvência foi lida a 750 e 665 nm para a determinação do teor em feopigmentos e para a correção da interferência destes na leitura do teor em clorofila *a*. As concentrações das clorofilas e feopigmentos foram obtidas utilizando as equações de Lorenzen (1967) conforme estabelecido pela UNESCO (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*, 1966). O procedimento seguiu uma norma interna do IH (NT.LB.30 v01.00 2012) elaborada de acordo com as referências acima citadas.

2.2.2.2. Nutrientes e sulfatos

A determinação de nutrientes e sulfatos foi efetuada por espectrometria de absorção molecular num autoanalisador de fluxo segmentado (Skalar SANplus), especialmente desenvolvido para a análise de amostras de água salina. O equipamento dispõe de um conjunto de módulos de análise química, específicos para cada analito, compostos por uma bomba peristáltica para regulação do caudal, um espaço de reação onde são adicionados à amostra de forma controlada e automática os reagentes e por um detetor com um percurso ótico de 50 mm. O detetor possui filtros específicos de deteção e correção do efeito da matriz salina das amostras. Para o fósforo reativo (PO₄), o azoto amoniacal (NH₄), o azoto total (N_T), o azoto total dissolvido (N_{TD}), o fósforo total (P_T) e o fósforo total dissolvido (P_{TD}), os módulos de análise possuem reatores de aquecimento de modo a aumentar a cinética da reação. Os módulos de análise de azoto total e dissolvido e fósforo total e dissolvido integram ainda sistemas de digestão por radiação ultravioleta para oxidação completa dos analitos.

Os métodos de análise seguiram as normas internas do IH (NT.LB.01 v03.00 2011; NT.LB.02 v04.00 2012; NT.LB.03 v03.00 2011; NT.LB.04 v03.00 2011; NT.LB.05 v03.00 2011; NT.LB.33 v01 2009; NT.LB.34 v01 2009; NT.LB.35 v01 2009; NT.LB.36 v01 2009; NT.LB.38 v01 2009), que foram elaboradas de acordo com as normas ISO 13 395:1996, ISO 16 264:2002, ISO 15 681-1:2003, ISO 11 732:2005, Murphy and Riley (1962), Strickland and Parsons (1972), Koroleff (1976) e SMEWW (1998).

Na Tabela 5 apresentam-se as concentrações das soluções padrão mãe e do padrão intermédio necessários para a análise dos nutrientes e sulfatos. Na preparação de todas as soluções foi sempre utilizada água ultrapura (resistividade $\geq 18,0 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$). Os padrões mãe utilizados foram nitrito de sódio, nitrato de potássio, cloreto de amónio, dihidrogenofosfato de potássio e metasilicato de sódio. Para a determinação dos sulfatos o padrão mãe utilizado foi sulfato de potássio e as soluções foram preparadas com água do mar sintética, preparada com cloreto de sódio e de salinidade semelhante à das amostras a analisar.

Todas as soluções padrão e reagentes utilizados são de qualidade grade (Merck, J.T.Baker ou Fluka).

Tabela 5. Concentrações das soluções padrão mãe e do padrão intermédio para análise de nutrientes e sulfatos.

Solução padrão	NO_x , N_{TD} , N_{T}	NO_2	NH_3	PO_4 , P_{TD} , P_{T}	SiO_2	SO_4
Solução padrão mãe (mmol L^{-1})	10,00	10,00	10,00	10,00	6,00	100,00
Solução intermédia ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	100,00	20,00	100,00	20,00	60,00	2000,0

Nitrito (NO_2) e Nitrito+Nitrato (NO_x) - A determinação do nitrito baseia-se na sua reacção com duas aminas aromáticas de modo a formar um composto azóico fortemente corado, de cor púrpura avermelhada. Adiciona-se à amostra uma solução de sulfanilamida e diclorohidrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina em meio ácido. O nitrito reage com a sulfanilamida formando-se um composto diazo. Este composto reage com o diclorohidrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina para formar o corante azóico. A determinação de NO_x baseia-se na redução do nitrato a nitrito por contacto com cádmio coperizado, sendo depois a quantificação do nitrito efetuada como referido anteriormente. A reacção tem início com a passagem da amostra por uma coluna de vidro preenchida com cádmio granulado coperizado de tamanho de grão entre 0,3 e 1,0 mm, de modo a dar-se a redução quantitativa do nitrato a nitrito. A coluna de cádmio é preparada com cerca de 5 g de cádmio metálico, misturada e agitada com ácido clorídrico 4 mol L^{-1} de modo a que

sejam removidos os óxidos da camada superficial e depois são adicionados cerca de 50 mL de uma solução de sulfato de cobre (II) a 2% de modo a garantir que todo o cádmio fica coperizado. A determinação do nitrato (NO_3) é efetuada por diferença entre os teores em nitrato+nitrito e nitrito.

Os reagentes e as respetivas quantidades utilizadas para a preparação de 1 L de solução estão indicadas na Tabela 6, assim como o caudal de reagentes e de amostra.

Tabela 6. Reagentes utilizados para a preparação das soluções e caudal para a análise de nitrito e de nitrato+nitrato.

Designação	Caudal (mL min ⁻¹)	Reagentes	
		Nome	Quantidade
Tampão cloreto de amónio	1,40	Cloreto de amónio	50,0 g
		Amónia (25%)	≈ 3 mL
		Brij 35 (30%)	≈ 3 mL
Reagente corante	0,42	Ácido orto-fosfórico	150 mL
		sulfanilamida	10,0 g
		etilenodiamina	0,50 g
Amostra	0,32		

Azoto total dissolvido e azoto total - A determinação do azoto total dissolvido (amostra filtrada) baseia-se na oxidação dos compostos de azoto a nitrato por meio de irradiação com luz UV na presença de um oxidante forte, que é uma solução de persulfato 0,18 mol L⁻¹, seguida da redução do nitrato a nitrito com cádmio coperizado, sendo depois a quantificação do nitrito efetuada como referido anteriormente. A determinação do azoto total (amostra não filtrada) baseia-se na oxidação dos compostos de azoto a nitrato através de uma digestão prévia da amostra por adição de uma solução de persulfato 0,18 mol L⁻¹ e ação do calor, de modo a degradar a matéria orgânica presente em suspensão e oxidar os compostos de azoto a nitrato; esta solução é depois irradiada com radiação UV na presença de persulfato com igual concentração, de modo a completar a oxidação dos compostos a nitrato. Em seguida a amostra sofre a redução do nitrato a nitrito com cádmio coperizado, sendo depois a quantificação do nitrito efetuada como referido anteriormente.

Azoto amoniacal - A determinação do azoto amoniacal baseia-se numa modificação da reação de Berthelot, em que a amónia reage com hipoclorito e fenol, de modo a formar um composto corado de cor verde. Num primeiro passo dá-se a reação quantitativa dos compostos de amónia com hipoclorito de modo a formar uma cloroamina em meio ligeiramente básico. Quando em presença de excesso de hipoclorito, a amina reage com

o fenol para formar um composto corado, o azul de indofenol. A reação é catalisada por um derivado do ião nitroprussiato que se forma em meio básico. A interferência devida à presença de iões alcalino-terrosos nas amostras salinas é eliminada pela adição de citrato de sódio à amostra, que provoca a complexação daqueles iões, impedindo assim a sua precipitação e consequente interferência na análise. Os reagentes e as respectivas quantidades utilizados para a preparação de 1 L de solução estão descritos na Tabela 7, assim como o caudal de reagentes e de amostra.

Tabela 7. Reagentes utilizados para a preparação das soluções e caudal para a análise do azoto amoniacal.

Designação	Caudal (mL min ⁻¹)	Reagentes	
		Nome	Quantidade
Ácido sulfúrico 2,5 mol L ⁻¹		Ácido sulfúrico 95-97%	139 mL
Tampão de tartarato	0,80	Tartarato de sódio e potássio	33,0 g
		Citrato tri-sódico	24,0 g
		Ácido sulfúrico 2,5 mol L ⁻¹	≈ 14 mL
		Brij 35 (30%)	≈ 0,5 mL
Fenol Alcalino	0,42	Fenol	83,0 g
		Hidróxido de sódio	40,0 g
Solução hipoclorito 2,6%	0,32	Lixívia 5% ou 13% (em Cl)	520 ou 200 mL
Solução nitroprussiato	0,42	Nitroprussiato de sódio	0,50 g
Amostra	0,42		

Fósforo reativo - O método usado pode sobrestimar a presença de orto-fosfato na amostra ao dar resposta a polifosfatos e a fósforo orgânico hidrolisável em meio ácido, por isso se denomina o fósforo determinado por esta técnica como fósforo reativo. A determinação do fósforo reativo baseia-se na formação de um complexo de antimónio, fósforo e molibdénio que é de seguida reduzido a um outro complexo corado de cor azul, o azul de molibdénio. A reação tem início com a adição à amostra de heptamolibdato de amónio na presença de antimónio (III), presente como ião antimoniltartarato, em meio ácido, de modo a formar um complexo de antimónio-fósforo-molibdato, em que os elementos se encontram presentes na proporção de 1:1:12. Este complexo apresenta uma ligeira cor amarela. Quando em presença de ácido L(+)-ascórbico, e sob a ação catalisadora do ião antimoniltartarato, o complexo é reduzido, passando a apresentar uma cor azul intensa. Os reagentes e as respectivas quantidades utilizados para a preparação de 1 L de solução estão descritos na Tabela 8, assim como o caudal de reagentes e de amostra.

Tabela 8. Reagentes utilizados para a preparação das soluções e caudal para a análise de fósforo reativo.

Designação	Caudal (mL min ⁻¹)	Reagentes	
		Nome	Quantidade
Solução de heptamolibdato	0,42	Antimoniltartarato de potássio	0,23 g
		Heptamolibdato de amónio	6,0 g
		Ácido sulfúrico 95-97%	69,4 mL
		FFD6	≈ 2,0 mL
Ácido ascórbico	0,42	Ácido L(+) - ascórbico	11,0 g
		Acetona	60,0 mL
		FFD6	≈ 2,0 mL
Amostra	1,40		

Fósforo total dissolvido e fósforo total - A determinação do fósforo total dissolvido (amostra filtrada) baseia-se na oxidação dos compostos de fósforo a fosfato por meio de irradiação com luz UV na presença de um oxidante forte, que é uma solução de persulfato 0,037 mol L⁻¹, seguida da formação de um complexo de antimónio, fósforo e molibdénio que é de seguida reduzido a um outro complexo corado de cor azul, o azul de molibdénio, sendo a quantificação do fósforo efetuada como referido anteriormente. A determinação do fósforo total (amostra não filtrada) baseia-se na oxidação dos compostos de fósforo a fosfatos através de uma digestão prévia da amostra por adição de uma solução de persulfato 0,18 mol L⁻¹ e ação do calor, de modo a degradar a matéria orgânica presente em suspensão e oxidar os compostos de fósforo a fosfato; esta solução é depois irradiada com radiação UV na presença de persulfato 0,037 mol L⁻¹, de modo a completar a oxidação dos compostos a fosfato. Em seguida a quantificação é efetuada como referido anteriormente.

Sílica reativa - O método usado pode sobrestimar a presença de monossilicatos na amostra ao dar resposta ao seu dímero, razão pela qual a sílica determinada se designa por sílica reativa. A quantificação da sílica reativa baseia-se na formação de um complexo de sílica e molibdénio, que é de seguida reduzido a um outro complexo corado de cor azul. A reação inicia-se com a adição à amostra de heptamolibdato de amónio em meio ácido, de modo a formar o ácido molibdosilícico, que apresenta uma ligeira cor amarela. O ião fosfato na presença do ião molibdato forma um complexo de cor azul, mas a adição de ácido oxálico provoca a decomposição do complexo molibdofosfórico, impedindo assim a sua redução e consequente interferência na reação. Os reagentes e as respetivas quantidades utilizados para a preparação de 1 L de solução estão descritos na Tabela 9, assim como o caudal de reagentes e de amostra.

Tabela 9. Reagentes utilizados para a preparação das soluções e caudal para a análise de sílica reativa.

Designação	Caudal (mL min ⁻¹)	Reagentes	
		Nome	Quantidade
Ácido sulfúrico 0,34 mol L ⁻¹	0,16	Ácido sulfúrico 95-97%	19,0 mL
Solução heptamolibdato	0,16	Heptamolibdato de amónio	20,0 g
Ácido oxálico	0,16	Ácido oxálico	44,0 g
Ácido ascórbico	0,16	Ácido L(+) - ascórbico	40,0 g
Amostra	1,40		

Sulfatos - A quantificação dos sulfatos baseia-se no método do azul de metiltimol, em que a amostra é colocada em contacto com cloreto de bário e azul de metiltimol, de modo a formar sulfato de bário. A reação inicia-se com a passagem da amostra por uma coluna de resina de troca catiónica, de modo a remover catiões metálicos multivalentes que poderiam interferir na determinação. De seguida, a amostra reage com uma solução alcoólica de cloreto de bário a pH 2,5-3, de modo a formar sulfato de bário, que reage quantitativamente com o azul de metiltimol. A solução é levada a um pH básico (12,5-13) de modo a que o excesso de bário reaja quantitativamente com o azul de metiltimol. A determinação é efetuada em função do azul de metiltimol presente em excesso após a reação. Os reagentes e as respetivas quantidades utilizados para a preparação de 1 L de solução estão descritos na Tabela 10, assim como o caudal de reagentes e de amostra.

Tabela 10. Reagentes utilizados para a preparação das soluções e caudal para a análise de sulfatos.

Designação	Caudal (mL min ⁻¹)	Reagentes	
		Nome	Quantidade
Solução de cloreto de bário		Cloreto de bário	1,5 g
Solução de Hidróxido de sódio 0,18 mol L ⁻¹	0,60	Hidróxido de sódio	7,2 g
		Brij 35 (30%)	≈ 3 mL
Solução corante	1,40	Azul de metiltimol	0,28 g
		Cloreto de bário	35 mL
		Ácido clorídrico 1mol L ⁻¹	13 mL
		Etanol	400 mL
		Brij 35 (30%)	≈ 1,5 mL
Amostra	0,42		

2.2.2.3. Análise de metais dissolvidos

Na análise dos metais cádmio, cobre e chumbo é necessário efetuar uma pré-concentração da amostra de modo a concentrar os metais e a minimizar os efeitos de matriz (Vandecasteele and Block, 1993). A técnica de pré-concentração utilizada foi uma

extração líquido-líquido com controlo de pH de modo a otimizar a extração de metais. Os reagentes e as respetivas quantidades utilizadas estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11. Reagentes utilizados na preparação das soluções para a extração dos metais das amostras de água.

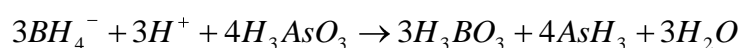
Designação	Reagentes	
	Nome	Quantidade
Solução tampão de acetato de amónia 2 mol L ⁻¹ (1 000 mL)	Ácido acético 96%	118 mL
	Amónia 25%	225 mL
Solução extratante (1 000 mL)	ácido pirrolidin-1-ditiocarboxílico sal amónica (APDC)	5 g
	dietilamonio N,N-dietilditiocarbamato (DDDC)	5 g
Solvente orgânico	1,1,2-Triclorotrifluoroetano (FREON)	10 mL x 3
Solução de ácido nítrico	Ácido nítrico 65%	100 µL
	Água ultra pura	4,9 mL
Amostra		100 mL

Foram utilizados 1 mL de solução tampão de acetato de amónia 2 mol L⁻¹ de modo a que o pH da amostra fosse 4,5. Os metais foram complexados com 1 mL da solução extratante e depois extraídos com 10 mL de FREON, sendo o processo de extração repetido mais duas vezes. Foram sujeitos a uma última extração com solução aquosa de ácido nítrico de modo a ficarem numa solução aquosa.

Os elementos foram quantificados por espectrometria de absorção atómica com um espectrómetro Solaar – Thermo Elemental equipado com um queimador de 5 cm de percurso ótico e com câmara de grafite.

O método de extração seguiu uma norma interna do IH (NT.LB. 42 v00 2009), assim como a quantificação (NT.LB. 44 v00 2009; NT.LB. 48 v00 2009; NT.LB. 51 v00 2009), elaboradas de acordo com o método de Danielsson et al. (1978) e Statham (1985).

Para a análise do arsénio, a amostra de água sofreu uma extração numa manta de aquecimento com ácido nítrico 65% e ácido clorídrico 30% na proporção de 1:3 (HNO₃:HCl, V/V), ficando as amostras em refluxo durante 2,5 horas. Após a extração, 50 mL de amostra foram reduzidos com 2 mL de uma solução de iodeto de potássio e ácido ascórbico de modo a que todo o arsénio fosse convertido em As(III). O As(III) foi reduzido ao hidreto de arsénio gasoso (AsH₃) por reação com o tetraborohidreto de sódio num meio acidificado com ácido clorídrico:



Os reagentes e as respectivas quantidades utilizadas de solução estão indicados na Tabela 12.

Tabela 12. Reagentes utilizados na preparação das soluções para quantificar o arsénio.

Designação	Reagentes	
	Nome	Quantidade
Solução de extração	Ácido nítrico 65%	4 mL
	Ácido clorídrico 30%	12 mL
Solução redutora (50 mL)	Iodeto de potássio)	12,5 g
	Ácido ascórbico	7,5 g
Solução tetraborohidreto de sódio (500 mL)	Tetraborohidreto de sódio	10 g
	Hidróxido de sódio	4 g
Amostra		50 mL

O arsénio foi quantificado por espectrometria de absorção atómica com gerador de hidretos num espectrómetro Solaar–Thermo Elemental, equipado com uma célula de quartzo de 5 cm de percurso ótico. O método seguiu a norma interna do IH (NT.LB. 41 v00 2009), de acordo com a norma ISO 11 969:1999.

Na preparação de todas as soluções foi sempre utilizada água ultrapura (resistividade \geq a 18,0 M Ω cm⁻¹). As soluções padrão de calibração foram preparadas a partir de soluções comerciais de 1 000 mg L⁻¹ (Merck ou Panreac).

A Figura 9 sumariza o processamento adotado para analisar as amostras de águas e o número de análises efetuadas.

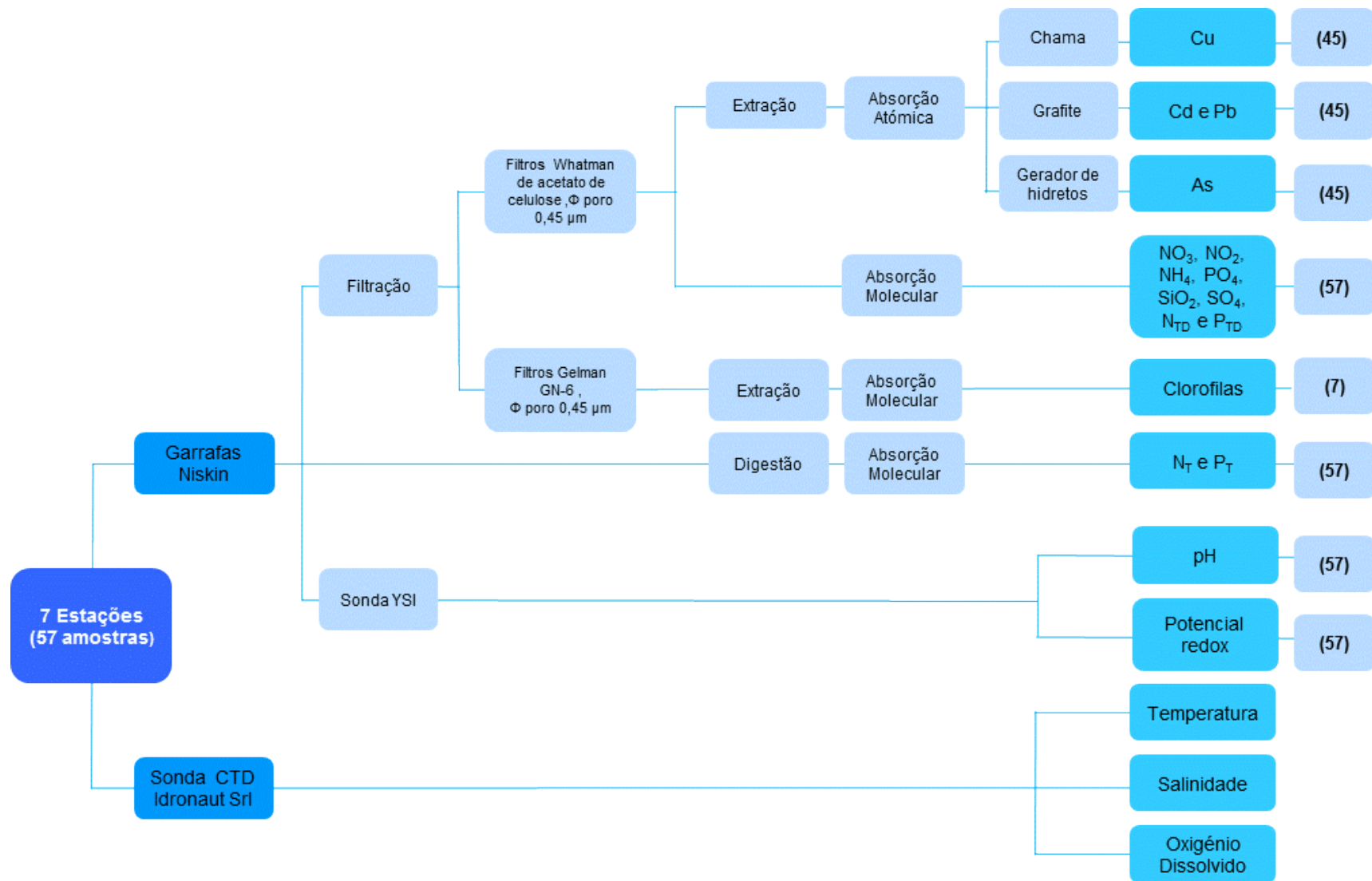


Figura 9. Diagrama do processamento efetuado nas amostras de águas e número de análises efetuadas.

2.2.3. Controlo de qualidade das análises de água - fração dissolvida

De modo a ser possível averiguar possíveis contaminações durante todo o processo de tratamento das amostras (filtração), foram realizados brancos a bordo do navio através da filtração de água ultrapura, no início e no fim de cada dia de trabalho.

Os ensaios de determinação de nutrientes estão acreditados no IH de acordo com a norma NP EN ISO/IEC–17 025:2005. Os ensaios de determinação de metais estão validados.

A validação dos diferentes métodos de ensaio incluiu as estimativas da exatidão, precisão, limite de deteção e de quantificação, linearidade e gama de trabalho e a sua avaliação em rotina em cartas de controlo, de acordo com o estabelecido em normas nacionais e internacionais (Guia RELACRE 13, 2000; ISO 8 466-1:1990; ISO 8 466-2:2001; Eurachem Guide 1998; Eurachem/CITAC Guide 2000; Eurachem/CITAC Guide 2002; Eurachem/CITAC Guide 2003; ILAC, 2004; Nordtest Report, 2004; Huber, 2007; Funk et al., 2007; Quevauviller, 1995). Após definida a gama de trabalho, os limites de quantificação foram validados por análise, em condições de precisão intermédia (ensaios efetuados em dias diferentes e por operadores diferentes), com padrões de concentração aproximada aos valores estimados, tendo as análises obedecido ao critério de coeficiente de variação inferior a 10% e erro relativo também inferior a 10%. Os limites de deteção correspondem a um terço dos limites de quantificação.

A reta de calibração é efetuada com padrões de calibração e o controlo da reta de calibração é feito com padrões de controlo. Os padrões utilizados na preparação das soluções de calibração e os utilizados na preparação das soluções de controlo são de marca diferente (Merck, J.T.Baker ou Fluka para nutrientes e Merck ou Panreac para metais) ou quando tal não é possível de lote diferente.

Nas Tabelas 13 e 14 apresentam-se, respetivamente, as gamas de concentração de trabalho utilizadas e os limites de quantificação respeitantes a cada metal, ao As, aos nutrientes e ao sulfato.

Tabela 13. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para o metalóide e metais.

	Gama de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)
As	0,50 – 5,0	0,50
Cd	0,03 – 5,0	0,03
Cu	0,10 – 750	0,10
Pb	0,03 – 30	0,03

Tabela 14. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para os nutrientes e sulfato.

	Gama de trabalho ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
NO _x	0,25 – 25	0,25
N _{TD}	1,0 – 50	1,0
N _T	1,0 – 50	1,0
NO ₂	0,1 – 5,0	0,10
NH ₄	0,5 – 25	0,5
PO ₄	0,10 – 5,0	0,10
P _{TD}	0,20 – 5,0	0,20
P _T	0,20 – 5,0	0,20
SiO ₂	0,30 – 15,0	0,30
SO ₄	60 – 500	60

As concentrações de nutrientes, sulfatos e dos elementos As, Cu, Cd e Pb obtidas nas amostras de brancos de filtração, foram sempre inferiores aos respetivos limites de quantificação.

De acordo com o controlo de qualidade associado a cada parâmetro são efetuados duplicados de análise em 10% das amostras. Sempre que o respetivo critério de aceitação para os duplicados não for cumprido, o lote de amostras no qual o duplicado se insere será repetido. Apresenta-se na Tabela 15 os critérios de aceitação para duplicados de análise estimados para os nutrientes, verificando-se que os resultados obtidos no presente estudo cumprem os critérios estabelecidos.

Tabela 15. Critério de aceitação de duplicados de análise para os nutrientes.

Nutriente	Critério de duplicados (% relativa)
NO _x	1,7% (< 2,64 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e 1,3% (\geq 2,64 $\mu\text{mol L}^{-1}$)
NO ₂	3,2% (< 0,45 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e 2,5% (\geq 0,45 $\mu\text{mol L}^{-1}$)
NH ₄	7,7% (< 3,51 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e 5,8% (\geq 3,51 $\mu\text{mol L}^{-1}$)
PO ₄	3,0% (< 0,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e 2,3% (\geq 0,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$)
Si	7,2% (< 1,56 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e 5,5% (\geq 1,56 $\mu\text{mol L}^{-1}$)

Apresenta-se como exemplo uma carta de aceitação de duplicados para a sílica reativa e que contempla o período em que foram efetuados os ensaios do presente estudo (Figura 10), observando-se que todos os pontos representados apresentam uma diferença relativa inferior ao critério de aceitação de duplicados estabelecido, com exceção de um valor na gama de concentrações mais baixa.

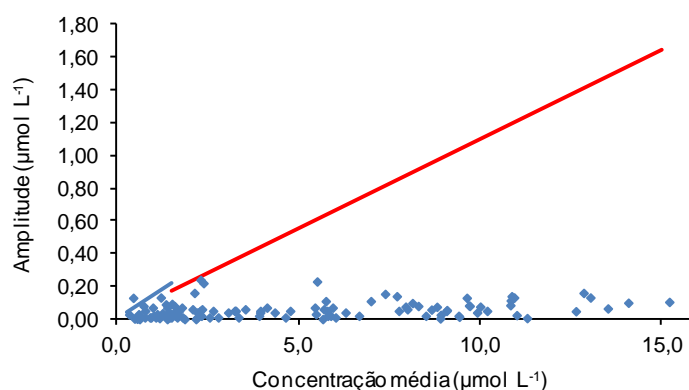


Figura 10. Carta de aceitação de duplicados para a sílica reativa.

Para os metais e metalóide aceita-se uma diferença relativa de 25% como critério de aceitação para os duplicados. Verificou-se que para as amostras analisadas no âmbito deste trabalho, essa diferença foi sempre inferior ao critério de aceitação referido.

A incerteza dos métodos de determinação de nutrientes foi estimada com base em duas componentes: a componente de precisão obtida a partir dos resultados de duplicados de amostras ou padrões de controlo (aplicando-se o caso mais desfavorável) e a componente da exatidão obtida a partir da participação em ensaios interlaboratoriais de acordo com as normas nacionais e internacionais referidas anteriormente. Apresenta-se na Tabela 16 o valor da incerteza expandida (%) para os nutrientes.

Tabela 16. Valor da incerteza expandida (%) para os nutrientes.

Nutriente	Incerteza expandida (%)
NO _x	11,7% (< 2,64 μmol L ⁻¹) e 6,0% (≥ 2,64 μmol L ⁻¹)
NO ₂	11,7% (< 0,45 μmol L ⁻¹) e 6,1% (≥ 0,45 μmol L ⁻¹)
NH ₄	13,5% (< 3,51 μmol L ⁻¹) e 9,7% (≥ 3,51 μmol L ⁻¹)
PO ₄	11,7% (< 0,70 μmol L ⁻¹) e 6,1% (≥ 0,70 μmol L ⁻¹)
Si	11,9% (< 1,56 μmol L ⁻¹) e 7,0% (≥ 1,56 μmol L ⁻¹)

De modo a ser avaliada a exatidão, são utilizados materiais de referência certificados e são efetuados ensaios de recuperação com soluções padrão preparadas em laboratório. Na Tabela 17 apresentam-se os resultados obtidos com os materiais de referência certificados CRM QC SW3 (*Coastal water*) e CRM QC SW4 (*Sea water*) para os nutrientes NO_x, NO₂, NH₃, PO₄ e SiO₂ (n=20), utilizados no período em que foram efetuados os ensaios do presente estudo.

Tabela 17. Dados da análise de materiais de referência certificados para os nutrientes (n=20; $\mu\text{mol L}^{-1}$).

CRM QC SW3 (Coastal water)				
	Valor Certificado	Intervalo de confiança	Média do laboratório	Intervalo de confiança
NO _x	10,53	9,85-11,21	10,7	9,97-11,0
NO ₂	1,02	0,91-1,13	1,03	0,99-1,09
NH ₄	2,46	1,80-3,12	2,70	2,01-3,14
PO ₄	2,11	1,87-2,35	2,17	2,0-2,34
SiO ₂	16,20	15,08-17,34	16,2	15,3-17,1

CRM QC SW4 (Sea water)				
	Valor Certificado	Intervalo de confiança	Média do laboratório	Intervalo de confiança
NO _x	5,25	4,83-5,67	5,34	4,95-5,82
NO ₂	0,23	0,17-0,28	0,25	0,19-0,28
NH ₄	2,15	1,52-2,78	2,57	1,95-2,88
PO ₄	1,07	0,89-1,25	1,16	0,92-1,27
SiO ₂	4,35	3,42-5,28	4,63	3,66-5,36

Foram sempre obtidos resultados que se situam dentro do intervalo de confiança aceite para os materiais de referência utilizados.

Na Tabela 18 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de recuperação efetuados com adição de soluções padrão para o Cd, Cu, Pb e As (n=24).

Tabela 18. Ensaio de recuperação efetuados para os metais (n=24).

	Recuperações (%)	
	Média	Gama
As	95	85-102
Cd	92	81-102
Cu	94	80-108
Pb	83	104-124

Verificou-se que para as amostras analisadas no âmbito deste trabalho, os resultados obtidos nos ensaios de recuperação se situaram na gama de recuperações aceite no IH.

No âmbito do controlo de qualidade externo, o IH participou de forma consistente desde 1993, nos ensaios interlaboratoriais QUASIMEME (*Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe*). Esta participação tem assegurado a avaliação da exatidão dos resultados obtidos e, portanto, do desempenho laboratorial.

O projeto QUASIMEME realiza a avaliação do desempenho do laboratório, para um dado parâmetro analítico, através de um indicador estatístico (ou parâmetro de desempenho) – Z-score – obtido por comparação entre o valor de concentração reportado pelo laboratório e o valor considerado como verdadeiro. A determinação do valor de Z está descrita em Cofino et al. (1994).

A avaliação do desempenho do laboratório por recurso a este parâmetro é geralmente feita de acordo com a seguinte escala de classificação:

$ Z < 2$	satisfatório
$2 < Z < 3$	questionável
$ Z > 3$	não satisfatório

Para que o desempenho seja classificado como satisfatório, o laboratório deve ter sempre valores de $|Z|$ inferiores a 2.

Nas Figuras 11 e 12 apresentam-se os valores de Z-score obtidos pelo IH para os metais e metalóide As (período 2006-2011, com n por parâmetro a variar entre 13 e 20) e para os nutrientes (período 2006-2011, com n por parâmetro a variar entre 38 e 60).

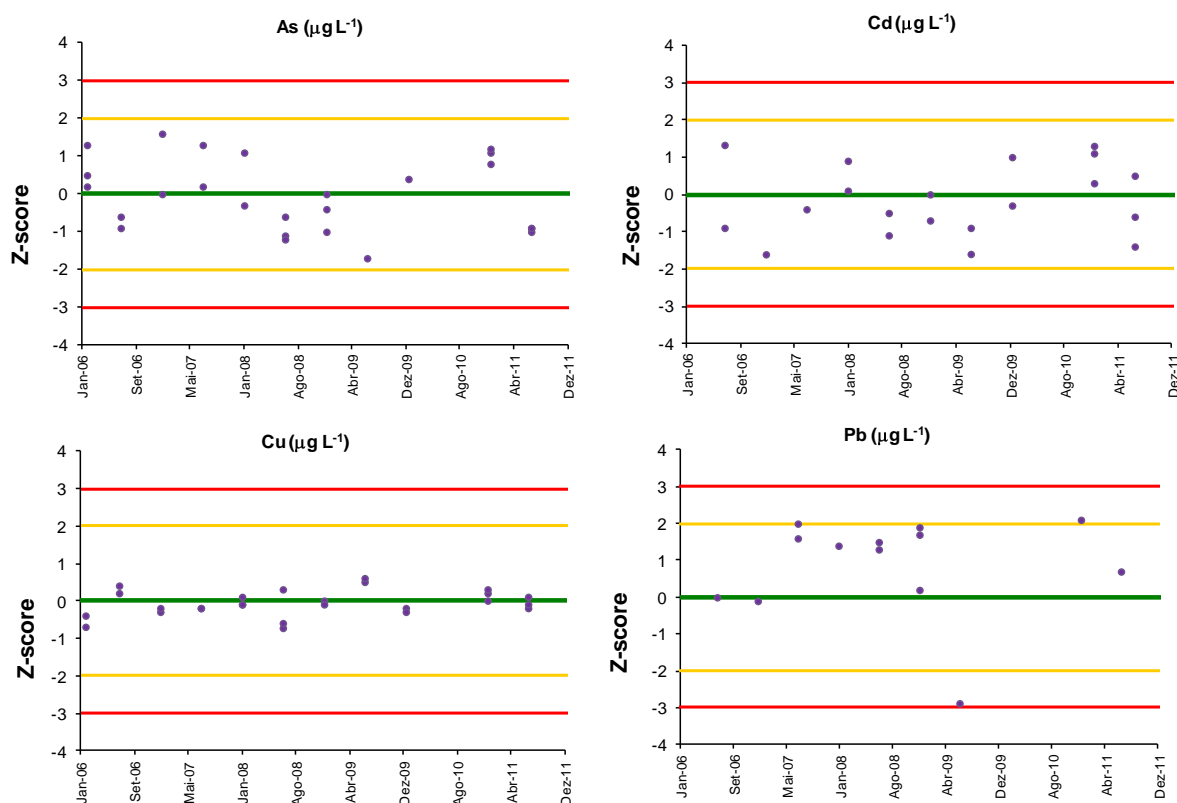


Figura 11. Desempenho do IH (Z-score) nos ensaios interlaboratoriais no período 2006-2011 para o metalóide As e para os metais, Cd, Cu e Pb.

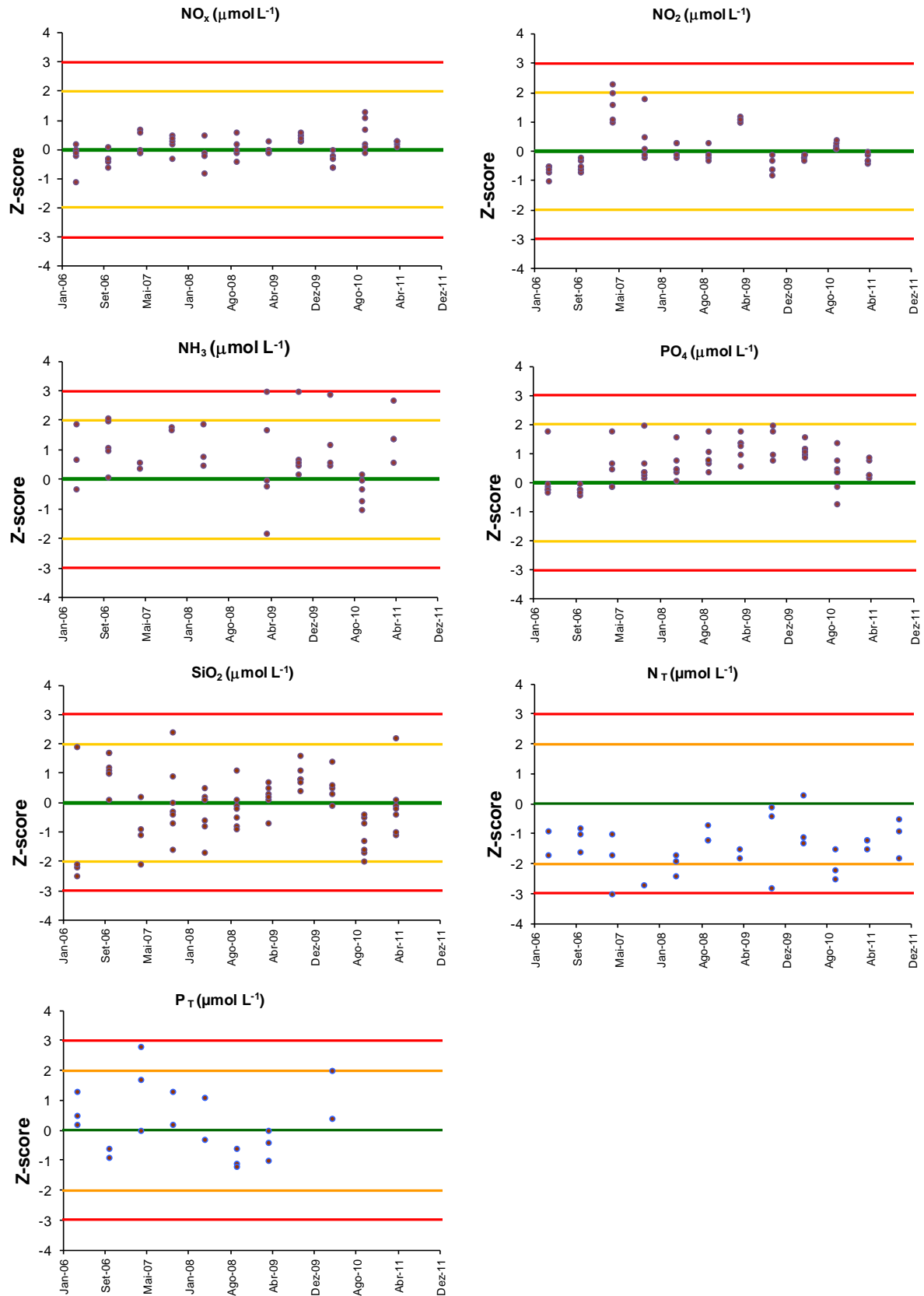


Figura 12. Desempenho do IH (Z-score) nos ensaios interlaboratoriais no período 2006-2011 para os nutrientes NO_x, NO₂, NH₄, PO₄, SiO₂, N_T e P_T.

Os resultados obtidos permitem concluir que a avaliação do desempenho do laboratório do IH é, de um modo geral, satisfatória para os metais e nutrientes analisados.

2.2.4. Identificação das massas de água na área estudada

A identificação das massas de água é realizada com o objetivo de melhor compreender a circulação da água numa dada região ou área do oceano. Para o efeito, a identificação das massas de água, a sua constituição e distribuição e os padrões de circulação, são efetuados recorrendo a diferentes métodos conforme se trate de águas mais superficiais ou mais profundas. A identificação de massas de água superficiais consiste na análise da curva da temperatura em função da profundidade (termoclina permanente) e do diagrama de temperatura potencial e salinidade. As massas de água mais profundas são, em geral, identificadas por máximos ou mínimos em salinidade, temperatura ou nutrientes, específicos da sua área de formação. Através desta identificação vários autores apresentam mapas de distribuição de cada massa de água (Emery and Meincke, 1986; Emery, 2001; Harvey and Arhan, 1988; Paillet et al., 1998; van Aken, 2001; van Aken, 2000a e b; Ríos et al., 1992), o que permite e contribui para estabelecer a sua presença.

Para identificar as massas de água presentes na área de estudo do cruzeiro EMEPC/AÇORES/G3/2007, comparou-se os dados adquiridos com a informação publicada sobre massas de água e respetiva gama de temperatura potencial e salinidade de Harvey and Arhan (1988), Pérez et al. (1995), Paillet et al. (1998), Reinthaler et al. (2013) e Álvarez et al. (2004). A informação utilizada sobre variação vertical de temperatura potencial e salinidade nas águas superficiais é de Iselin (1936) (in Ríos et al., 1992), Fiuza and Halpern (1982) (in Ríos et al., 1992) e nas águas intermédias é de Paillet et al. (1998). A fonte de informação da concentração típica de sílica para águas de profundidade é de Reinthaler et al. (2013), e de Alvarez et al. (2004). A informação sobre distribuição média de propriedades tais como de temperatura, salinidade e concentração de sílica, foi obtida nos dados de Locarnini et al. (2010), Antonov et al. (2010) e Garcia et al. (2010).

A área estudada, as gamas de temperatura e de salinidade, os perfis característicos de cada massa de água e a época do ano, permitem estabelecer a distribuição vertical de cada massa de água, no período correspondente à campanha de amostragem. Após a identificação das massas de água usando os perfis de CTD, é possível associar a cada amostra de água colhida a respetiva massa de água, através dos dados de profundidade de colheita.

2.2.5. Análise estatística

A análise estatística aplicada aos resultados dos metais foi feita usando a determinação do valor médio, da mediana e dos respectivos máximos e mínimos e a análise de componentes principais (PCA). A análise estatística para a determinação do valor médio, da mediana e dos máximos e mínimos foi feita com a aplicação informática *Microsoft Office Excel 2007* e a análise de componentes principais foi feita usando o software *PRIMER* (versão 6). A utilização da análise de componentes principais permite reduzir a dimensão dos dados sem perda significativa de informação (Miller and Miller, 2000). Foram efetuadas duas matrizes diferenciadas em que as projeções consideraram dois componentes principais 1 e 2 para os vetores das variáveis ambientais (temperatura, salinidade, pH, potencial redox - ORP, oxigénio dissolvido expresso em termos de % de saturação de O₂ – OD%), nutrientes, sulfatos e massas de água (primeira matriz) e os vetores das variáveis ambientais (temperatura, salinidade, pH, ORP, OD%), metais e massas de água (segunda matriz). Os valores foram normalizados usando todos os dados de concentração em $\log(x+1)$.

2.3. Resultados

2.3.1. Perfis verticais de temperatura e salinidade

Nas Figura 13 e 14 apresenta-se o perfil vertical da temperatura e salinidade na coluna de água dos locais onde foram recolhidas amostras. Na Figura 13 é possível verificar que a temperatura da coluna de água apresenta nos primeiros 200 m um gradiente meridional negativo nas estações de amostragem A1 e A2, localizadas na crista da Terceira junto às ilhas, relativamente às estações B, C e D, localizadas mais a sul. A temperatura superficial varia entre 14,3°C e 21°C. A temperatura diminui com a profundidade em todos os pontos de amostragem. Abaixo de 2000 m a temperatura varia entre 2,5°C e 4°C. Na Figura 14 o gradiente meridional negativo também é visível nos resultados da salinidade. Superficialmente a salinidade varia entre 35,9 e 37,1. A salinidade abaixo dos 2000 m varia entre 35,1 e 34,9.

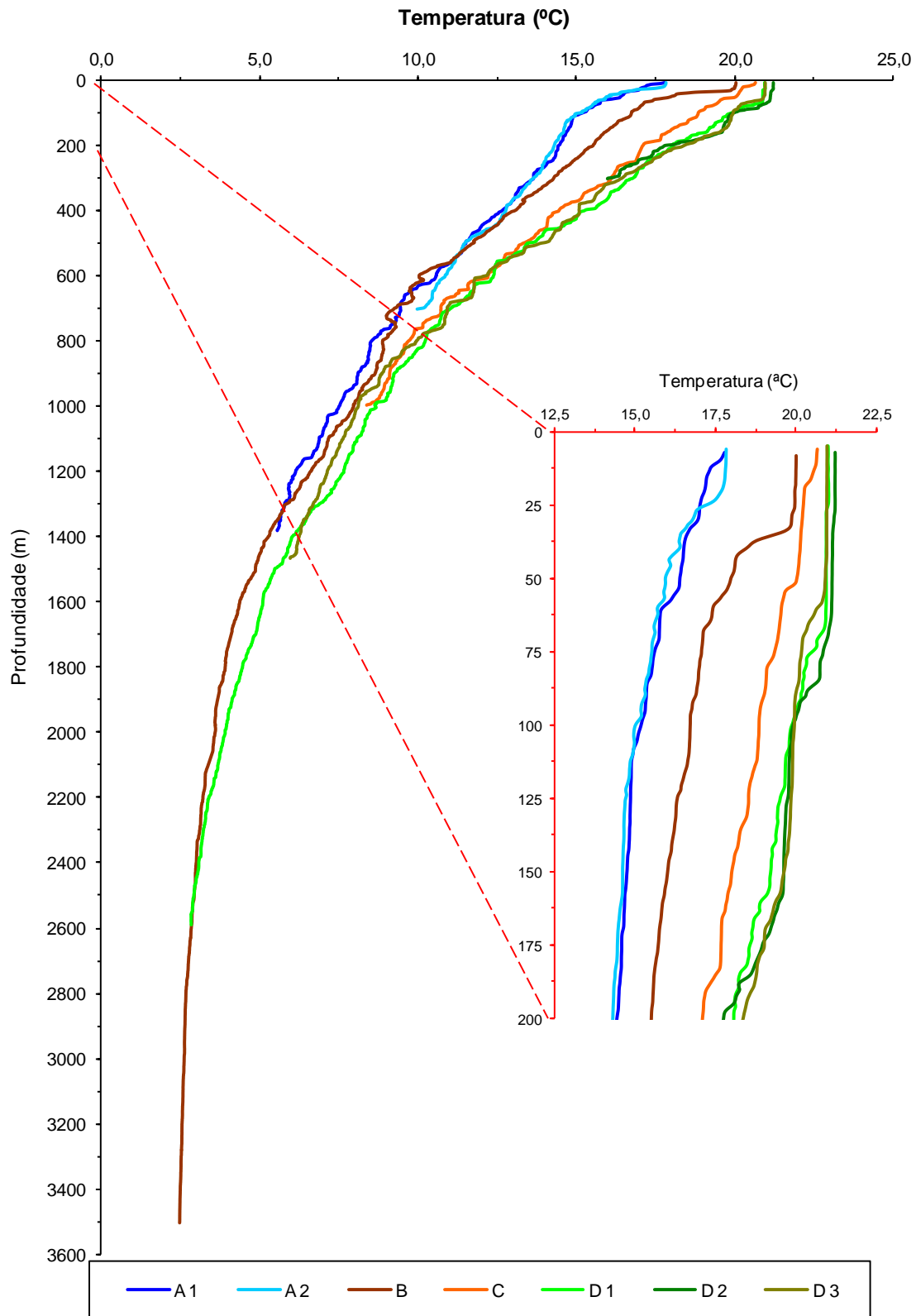


Figura 13. Perfil vertical da temperatura na coluna de água para as diferentes estações de amostragem.

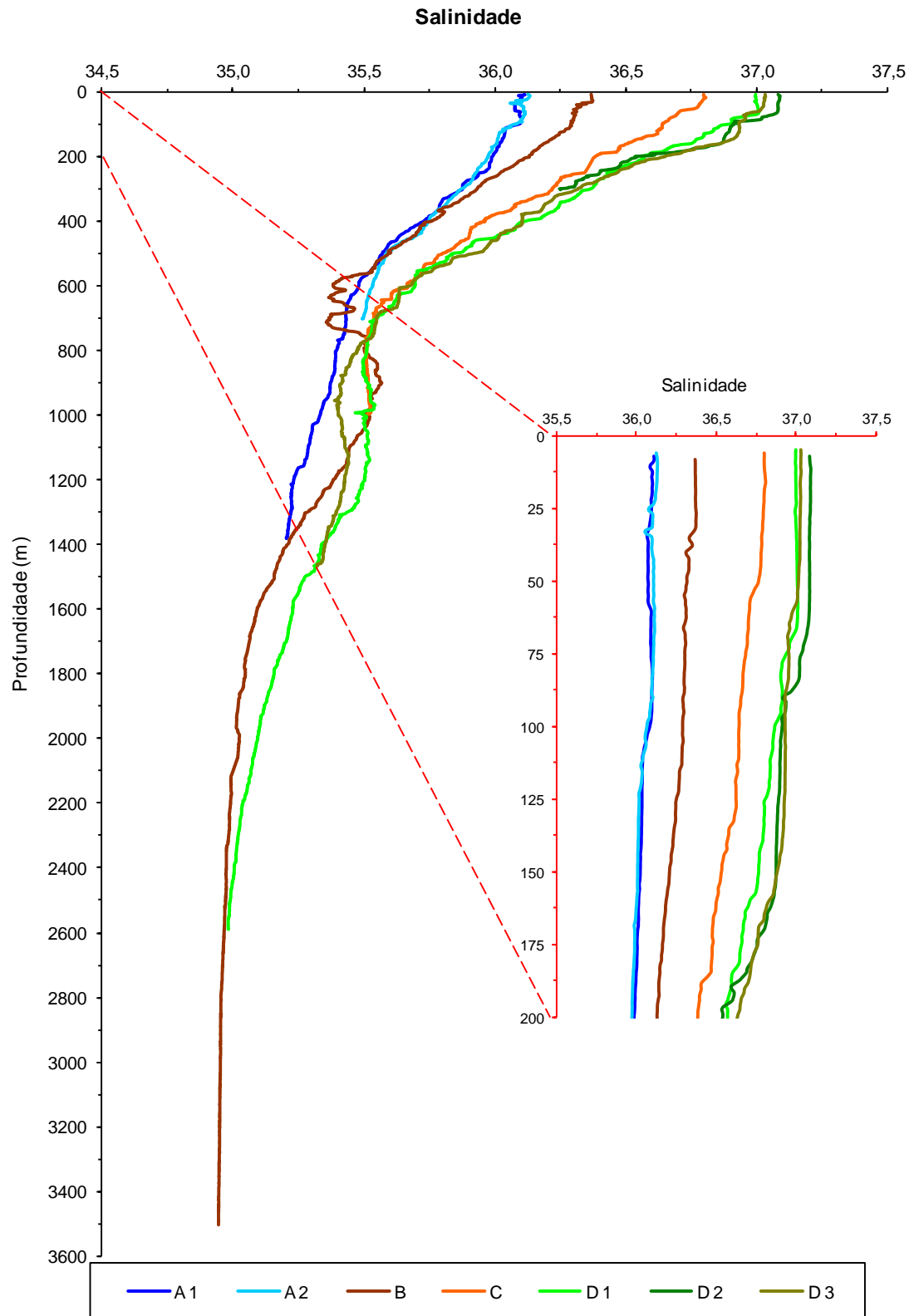


Figura 14. Perfil vertical da salinidade na coluna de água para as diferentes estações de amostragem.

2.3.2. Identificação das massas de água na área de estudo

Os dados de CTD foram usados para traçar o perfil vertical de temperatura potencial e de salinidade nas várias estações, a partir dos quais é possível identificar as massas de água na região estudada. As curvas de Ríos et al. (1992) e de Iselin (1936) (in Ríos et al., 1992) são relativamente coincidentes com os dados obtidos neste estudo, servindo de base para a identificação de massas de água superficiais, onde a variabilidade em comparação com águas mais profundas é superior. As massas de água presentes nos locais de amostragem deste estudo (software Ocean Data View), são apresentadas a azul na Figura 15, e as massas de água não identificadas, são apresentadas a cinzento claro.

Na região do Atlântico coberta pela campanha (29-39°N, 27-32°W) foram encontradas diferentes massas de água. A massa de água *Western North Atlantic Central Water* (WNACW) é identificada em todas as estações de amostragem, misturando-se com a *Eastern North Atlantic Central Water* tropical (ENACWt), nas estações A1, A2, C, D1, D2 e D3. A *Eastern North Atlantic Central Water* polar (ENACWp) é identificada nas estações A1, A2, B, C, D1 e D3. A *Mediterranean Overflow Water* (MOW) foi identificada nos locais de amostragem A1, B, C, D1 e D3, enquanto a *Deep Mediterranean Water* (DMW) foi identificada nos locais de amostragem B e D1. No local B e tendo em consideração não só a temperatura e salinidade, mas também os valores de sílica obtidos nas amostras mais profundas foi identificada a *North Eastern Atlantic Deep Water* (NEADW) (Reinthal et al., 2013).

O facto de não se ter encontrado a MOW em A2, encontrando-se tão próxima de A1, e em D2, próxima de D1 e D3, deve-se muito provavelmente à insuficiente extensão vertical dos perfis nestas estações.

De acordo com as massas de água identificadas, as amostras de água colhidas na camada superior, correspondentes à ENACW e à WNACW, foram designadas pelo sufixo “s” (As, Bs, Cs e Ds) e são designadas como águas superficiais; as amostras de água intermédias, correspondentes à MOW, com o sufixo “m” (Am, Bm, Cm e Dm) e são designadas como águas intermédias; as amostras de água de fundo, correspondentes à DMW e NEADW, com o sufixo “f” (Bf e Df) e são designadas como águas profundas.

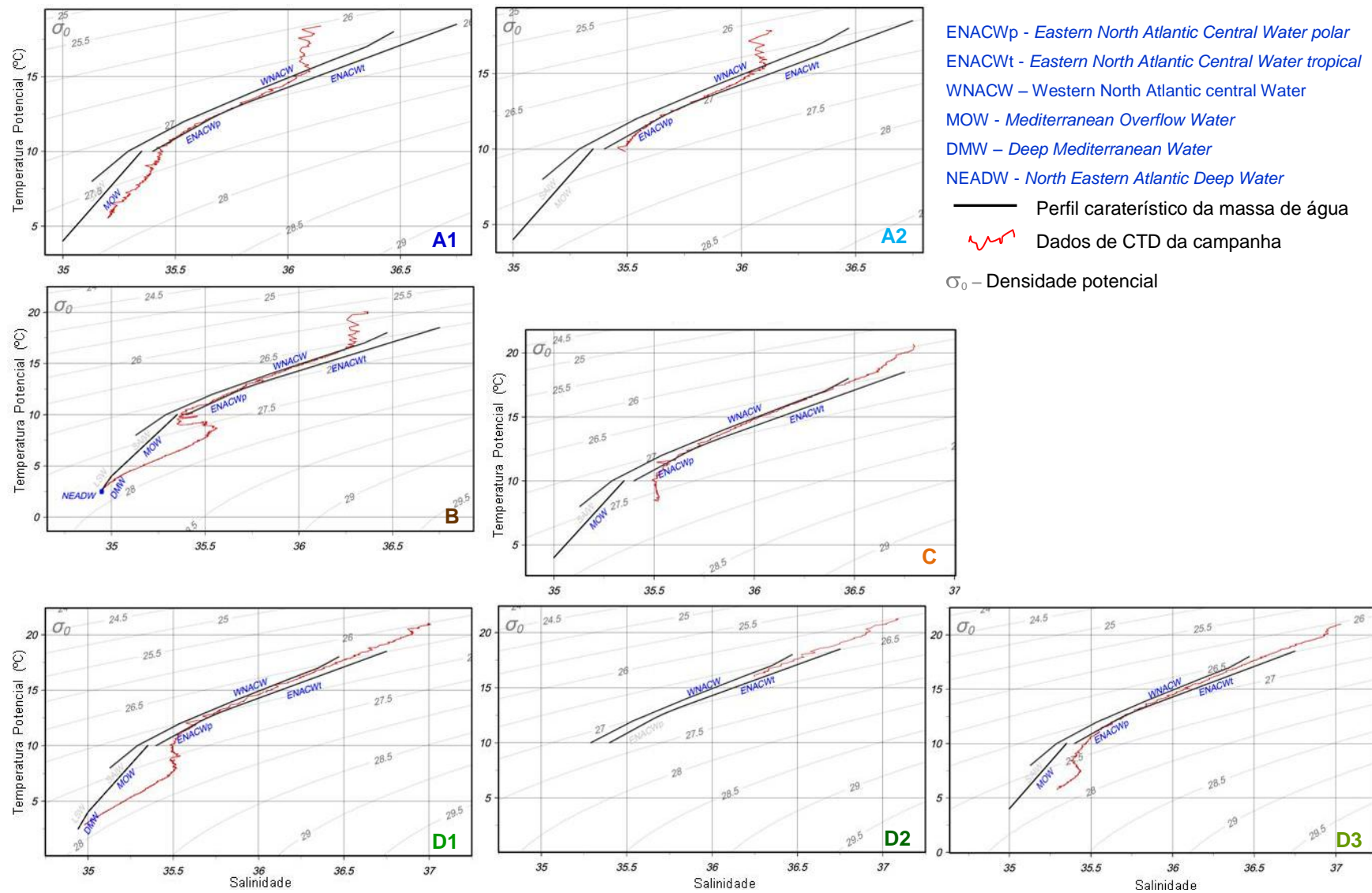


Figura 15. Diagrama T-S para cada uma das estações de amostragem e identificação das respectivas massas de água.

2.3.3. Oxigénio dissolvido, pH e potencial redox nas amostras de água

Com os dados de profundidade, potencial redox (ORP), pH e oxigénio dissolvido expresso em termos de % de saturação de O₂ (OD%), foram calculadas as médias, medianas, mínimos e máximos para cada uma das massas de água identificadas, sendo esta informação apresentada na Tabela 19, onde se indica também o correspondente número de amostras. Foram excluídos os valores de pH e de potencial redox das amostras correspondentes à estação B, devido a eventual interferência da sonda.

Tabela 19. Potencial redox, pH e oxigénio dissolvido nas águas.

Profundidade			ORP	pH	OD (%)
Águas Superficiais	0 – 550 m	Média	81	8,1	93
		Mediana	81	8,1	94
		Mín.-Máx.	68-95	7,9-8,2	76-103
		n	36	36	36
Águas Intermédias	550 – 1500 m	Média	86	7,9	82
		Mediana	89	7,9	79
		Mín.-Máx.	75-109	7,8-8,0	75-96
		n	11	13	13
Águas Profundas	> 1500 m	Média	89	7,9	95
		Mediana	89	7,9	91
		Mín.-Máx.	-	-	90-106
		n	2	2	5
Mínimo (Mín.), Máximo (Max.), potencial de oxidação redução (ORP), oxigénio dissolvido (OD %)					

Por comparação entre as três massas de água identificadas, e utilizando o valor da mediana, verifica-se que as águas superficiais (0-550 m) se caracterizam por valores de pH mais elevados (8,1). Para esta massa de água o valor mínimo de oxigénio observado é de 76% e o máximo de 103%. Para o pH os valores variam entre 7,9 e 8,2 e para o potencial redox o valor da mediana é de 81, variando inversamente com o pH e com valores entre 68 e 95.

As águas intermédias (550-1500 m) são caracterizadas por valores de oxigénio dissolvido a variarem entre 75% e 96%. Nesta massa de água observou-se um pH com valores de mediana de 7,9 e valores a variarem entre 7,8 e 8,0. O potencial redox apresenta um valor mediano de 89 e uma amplitude entre 75 e 109.

As águas mais profundas (> 1500 m) são caracterizadas por valores de pH de 7,9. Os valores de oxigénio dissolvido apresentam um mínimo de 90% e um máximo de 106%. O potencial redox apresenta valores de 89.

Apresenta-se na Figura 16 a variação do pH e do potencial redox ao longo da coluna de água. Não são apresentados os valores de pH e de potencial redox para todas as amostras da estação B devido a eventual contaminação da sonda utilizada.

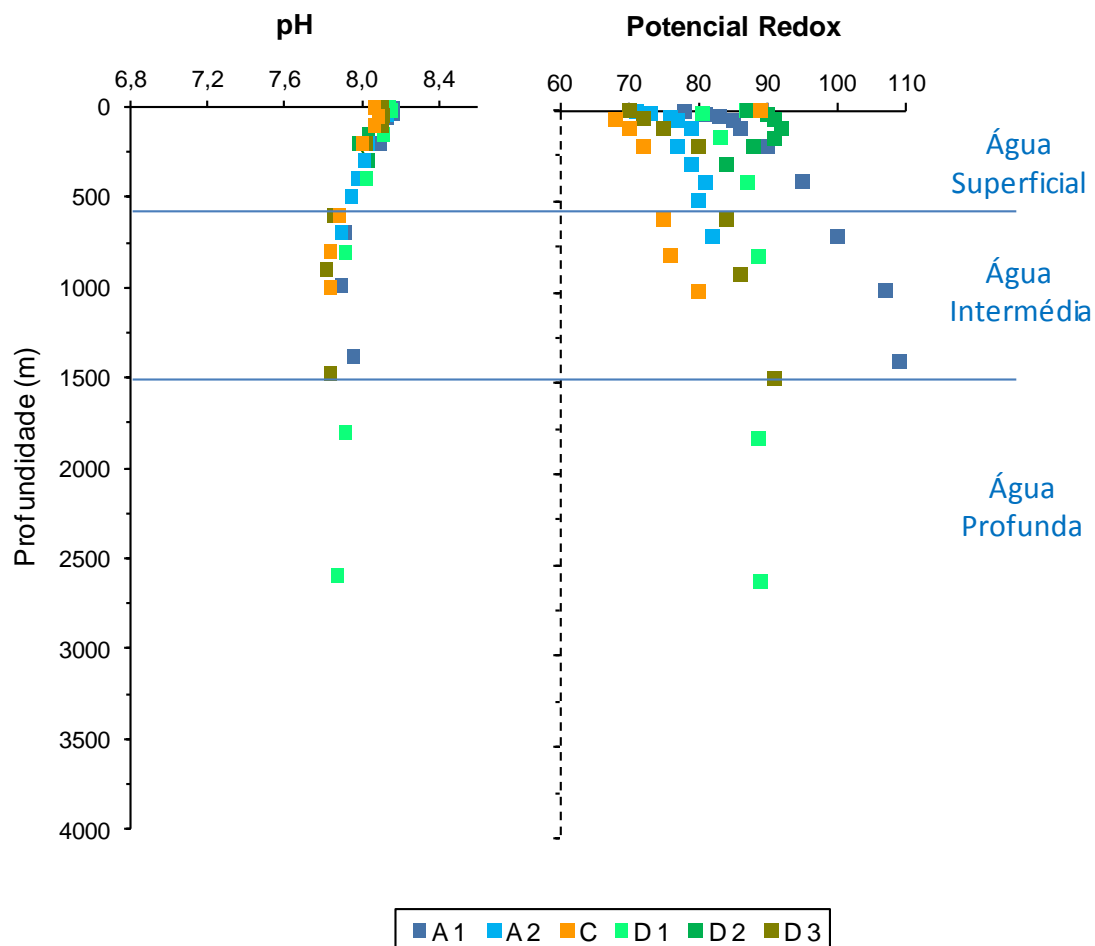


Figura 16. Perfil vertical do pH e potencial redox na coluna de água para as diferentes estações de amostragem.

Verifica-se que não há variações significativas de pH entre as estações de amostragem, enquanto para o potencial redox os valores mais elevados correspondem à estação de amostragem A1.

Apresenta-se na Figura 17 a variação do oxigénio dissolvido ao longo da coluna de água.

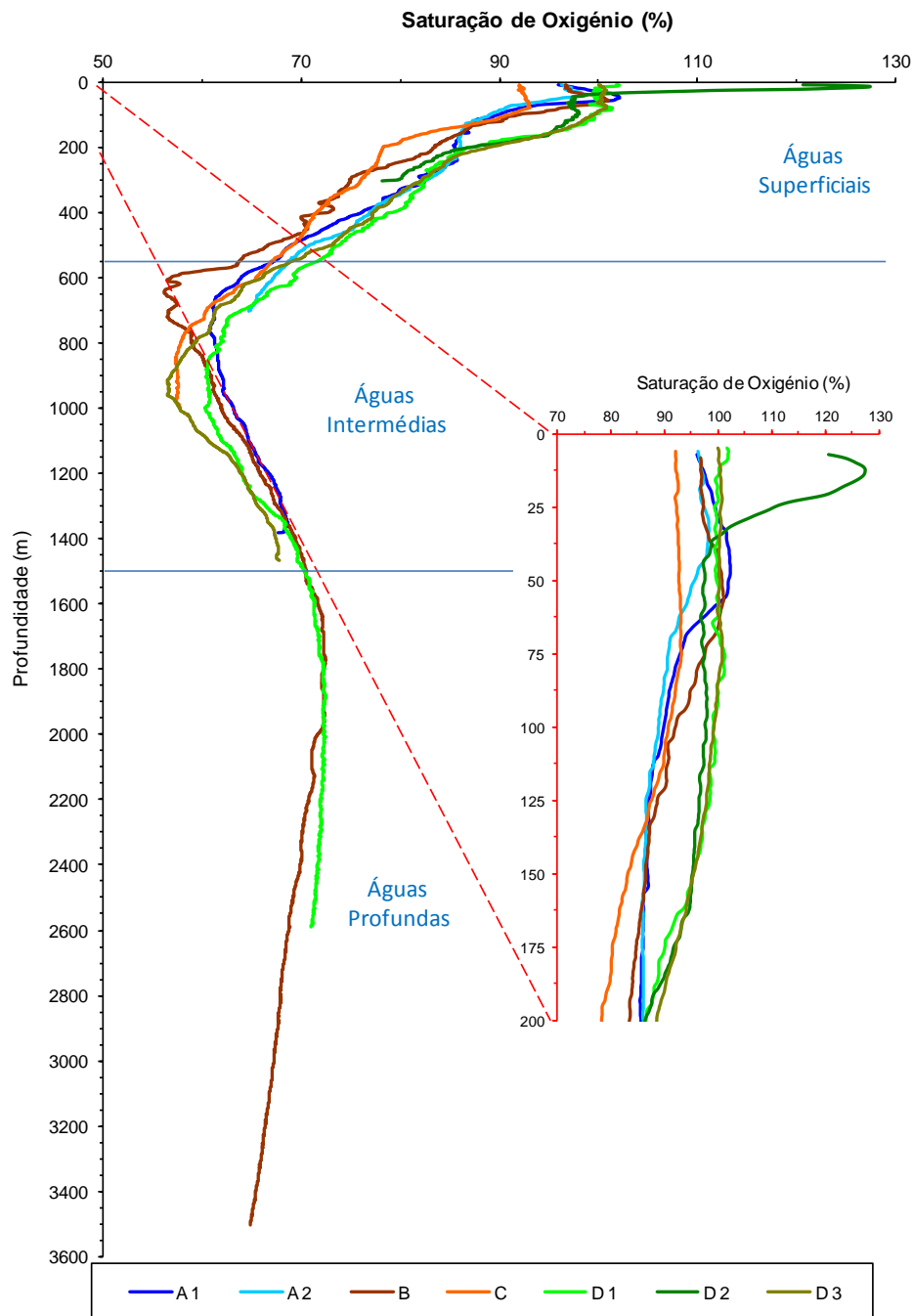


Figura 17. Perfil vertical de oxigênio dissolvido (em %) na coluna de água para as diferentes estações de amostragem.

O oxigênio dissolvido na coluna de água nos primeiros 200 m apresenta pequenas variações, não sendo visível um gradiente meridional que foi verificado para a temperatura e para a salinidade. O oxigênio dissolvido diminui com a profundidade em todos os pontos de amostragem até cerca de 1000 m, verificando-se a partir desta profundidade um ligeiro aumento. Abaixo dos 2000 m o oxigênio dissolvido diminui.

2.3.4. Clorofilas a, b e c e feopigmentos

Na Tabela 20 apresentam-se os teores da clorofila *a* (Clo *a*), clorofila *b* (Clo *b*), clorofila *c* (Clo *c*) e dos feopigmentos (Feo) das amostras de superfície.

Tabela 20. Concentração em clorofilas e feopigmentos para as diferentes estações de amostragem.

Parâmetro	A1	A2	B	C	D1	D2	D3
Clo a (mg m ⁻³)	< 0,1	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Clo b (mg m ⁻³)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Clo c (mg m ⁻³)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Feo (mg m ⁻³)	1,1	4,9	0,4	0,6	0,7	1,3	0,8

Clorofila a (Clo a), clorofila b (Clo b), clorofila c (Clo c) e feopigmentos (Feo).

Verifica-se que os teores das clorofilas correspondem a valores inferiores ao limite de quantificação (< 0,1 mg m⁻³), com exceção do teor encontrado na estação de amostragem A2. Os teores de feopigmentos são baixos, destacando-se também o teor encontrado na estação de amostragem A2.

2.3.5. Nutrientes e sulfatos nas amostras de água

Com os dados de nitrato+nitrito (NO_x), azoto amoniacal (NH₄), fósforo reativo (PO₄), sílica reativa (SiO₂), sulfatos (SO₄), azoto total (N_T), azoto total dissolvido (N_{TD}), fósforo total (P_T) e fósforo total dissolvido (P_{TD}) foram calculadas a média, a mediana, mínimos e máximos destes parâmetros nas massas de água (Tabela 21), indicando-se igualmente o correspondente número de amostras.

Por comparação entre as três massas de água identificadas, utilizando o valor da mediana (Tabela 21), verifica-se que as águas superficiais (0–550 m) são caracterizadas por concentrações mais baixas para os parâmetros NO_x (6,5 µmol L⁻¹), PO₄ (0,23 µmol L⁻¹), SiO₂ (1,3 µmol L⁻¹), N_{TD} (9,2 µmol L⁻¹), N_T (15 µmol L⁻¹), P_{TD} (0,31 µmol L⁻¹) e P_T (0,47 µmol L⁻¹). As águas intermédias (550-1500 m) são caracterizadas por valores mais elevados do que os anteriores relativamente aos mesmos parâmetros, nomeadamente NO_x (23 µmol L⁻¹), PO₄ (1,3 µmol L⁻¹), SiO₂ (8,0 µmol L⁻¹), N_{TD} (22 µmol L⁻¹), N_T (29 µmol L⁻¹), P_{TD} (1,2 µmol L⁻¹) e P_T (1,4 µmol L⁻¹). As massas de água mais profundas (> 1500 m) são caracterizadas pelas concentrações mais elevadas destes nutrientes, com as medianas de 31 µmol L⁻¹ para o NO_x, 1,4 µmol L⁻¹ para o PO₄, 22 µmol L⁻¹ para o SiO₂, 31 µmol L⁻¹ para o N_{TD}, 40 µmol L⁻¹ para o N_T, 1,3 µmol L⁻¹ para o P_{TD} e 1,6 µmol L⁻¹

para o P_T . Relativamente ao NH_4 , os seus valores medianos não variam significativamente entre as três massas de água. Na massa de água superficial a concentração mediana de NH_4 é de $0,76 \mu\text{mol L}^{-1}$, na intermédia é de $0,69 \mu\text{mol L}^{-1}$ e na profunda é de $0,79 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os teores de SO_4 são da mesma ordem de grandeza nas três massas de água, com valores mínimo de $28 \mu\text{mol L}^{-1}$ e máximo de $34 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Tabela 21. Concentração média ($\mu\text{mol L}^{-1}$), mediana, máximo e mínimo e número de amostras para os nutrientes e sulfatos para as diferentes massas de água.

		NO_x ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	NH_4 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	PO_4 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	SiO_2 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	SO_4 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	N_{TD} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	N_T ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	P_{TD} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	P_T ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
A. Sup. 0 – 550 m	Média	9,4	0,78	0,31	1,9	31	11	17	0,54	0,57
	Mediana	6,5	0,76	0,23	1,3	31	9,2	15	0,31	0,47
	Mín.-Máx.	<0,1-42	0,32-1,7	0,13-1,0	0,24-8,4	28-34	3,4-25	10-43	0,13-7,1	0,35-1,4
	n	32	37	37	37	36	37	37	37	37
A. Inter. 550 – 1500m	Média	28	0,78	1,3	8,0	30	25	31	1,1	1,4
	Mediana	23	0,69	1,3	8,0	30	22	29	1,2	1,4
	Mín.-Máx.	16-53	0,33-1,5	0,98-1,5	5,3-13	28-32	20-41	25-49	0,68-1,4	1,1-1,7
	n	13	13	13	13	13	12	13	13	13
A. Prof. > 1500 m	Média	31	0,84	1,2	20	32	33	38	1,3	1,7
	Mediana	31	0,79	1,4	22	32	31	40	1,3	1,6
	Mín.-Máx.	14-50	0,72-0,97	0,27-1,6	11-31	30-33	25-43	31-45	1,2-1,5	1,4-2,4
	n	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Água superficial (A. Sup.); água intermédia (A. Inter.); água profunda (A. Prof.); Mínimo (Mín.); Máximo (Máx); nitrato+nitrito (NO_x), azoto amoniacal (NH_4), fósforo reativo (PO_4); sílica reativa (SiO_2), sulfatos (SO_4), azoto total dissolvido (N_{TD}), azoto total (N_T), fósforo total dissolvido (P_{TD}); fósforo total (P_T).

Apresenta-se na Figura 18 o perfil vertical de nitrato+nitrito (NO_x), azoto amoniacal (NH_4), fósforo reativo (PO_4), sílica reativa (SiO_2), sulfatos (SO_4), azoto total (N_T), azoto total dissolvido (N_{TD}), fósforo total (P_T) e fósforo total dissolvido (P_{TD}). Os perfis verticais dos nutrientes (Figura 18) exibem um comportamento idêntico, nomeadamente o NO_x e o N_{TD} , e o PO_4 e o P_{TD} .

Para o NH_4 verifica-se que não existem variações significativas nos valores observados nas estações de amostragem A1, A2 e B para as três massas de água, enquanto para as estações de amostragem D1, D2, D3 e C se verificam algumas oscilações, mas apenas nos valores observados nas massas de água superficial (0-550 m).

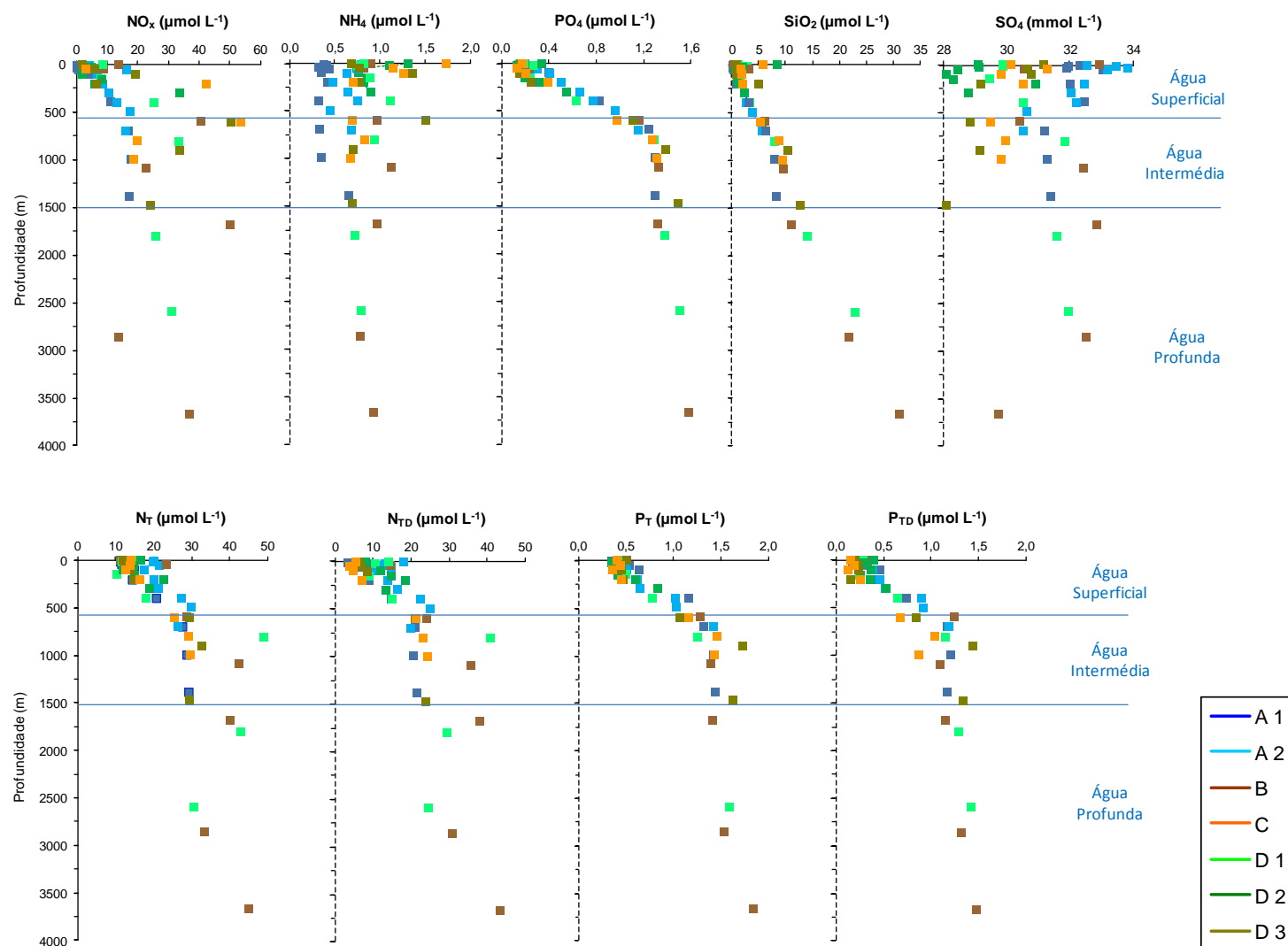


Figura 18. Perfil vertical dos nutrientes e sulfato (NO_x , NH_4 , PO_4 , SiO_2 , SO_4 , N_T , N_{TD} , P_T e P_{TD} ; $\mu\text{mol L}^{-1}$) na coluna de água para as diferentes estações de amostragem.

2.3.6. Metais dissolvidos nas amostras de água

Com os dados de cobre, cádmio, chumbo, e arsénio foram calculadas a média, a mediana, mínimos e máximos destes parâmetros nas massas de água (Tabela 22), indicando-se igualmente o correspondente número de amostras.

Tabela 22. Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$), mediana, máximo e mínimo e número de amostras para os metais para as diferentes massas de água.

		Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)
A. Sup. 0 – 550 m	Média	0,23	0,03	0,15	1,3
	Mediana	0,21	—	0,12	1,2
	Mín.-Máx.	0,13-0,40	<0,03-0,07	<0,03-0,51	0,83-1,8
	n	25	29	28	29
A.Inter. 550 – 1500m	Média	0,27	0,05	0,15	1,4
	Mediana	0,25	0,05	0,16	1,2
	Mín.-Máx.	0,17-0,42	0,03-0,07	<0,03-0,28	1,1-2,1
	n	11	11	11	11
A.Prof. > 1500 m	Média	0,31	0,08	0,11	1,3
	Mediana	0,31	0,08	0,10	1,3
	Mín.-Máx.	0,23-0,40	0,05-0,09	0,04-0,20	1,3-1,4
	n	4	3	4	5

Água superficial (A.Sup.); água intermédia (A.Inter.); água profunda (A.Prof.); Mínimo (Mín.); Máximo (Máx.); cobre (Cu); cádmio (Cd); chumbo (Pb) e arsénio (As).

Na Figura 19 apresenta-se a variação ao longo da coluna de água do Cu, Cd, Pb e As.

Os perfis verticais dos metais e do metalóide mostram que não há variações significativas de concentração com a profundidade para todos os elementos analisados.

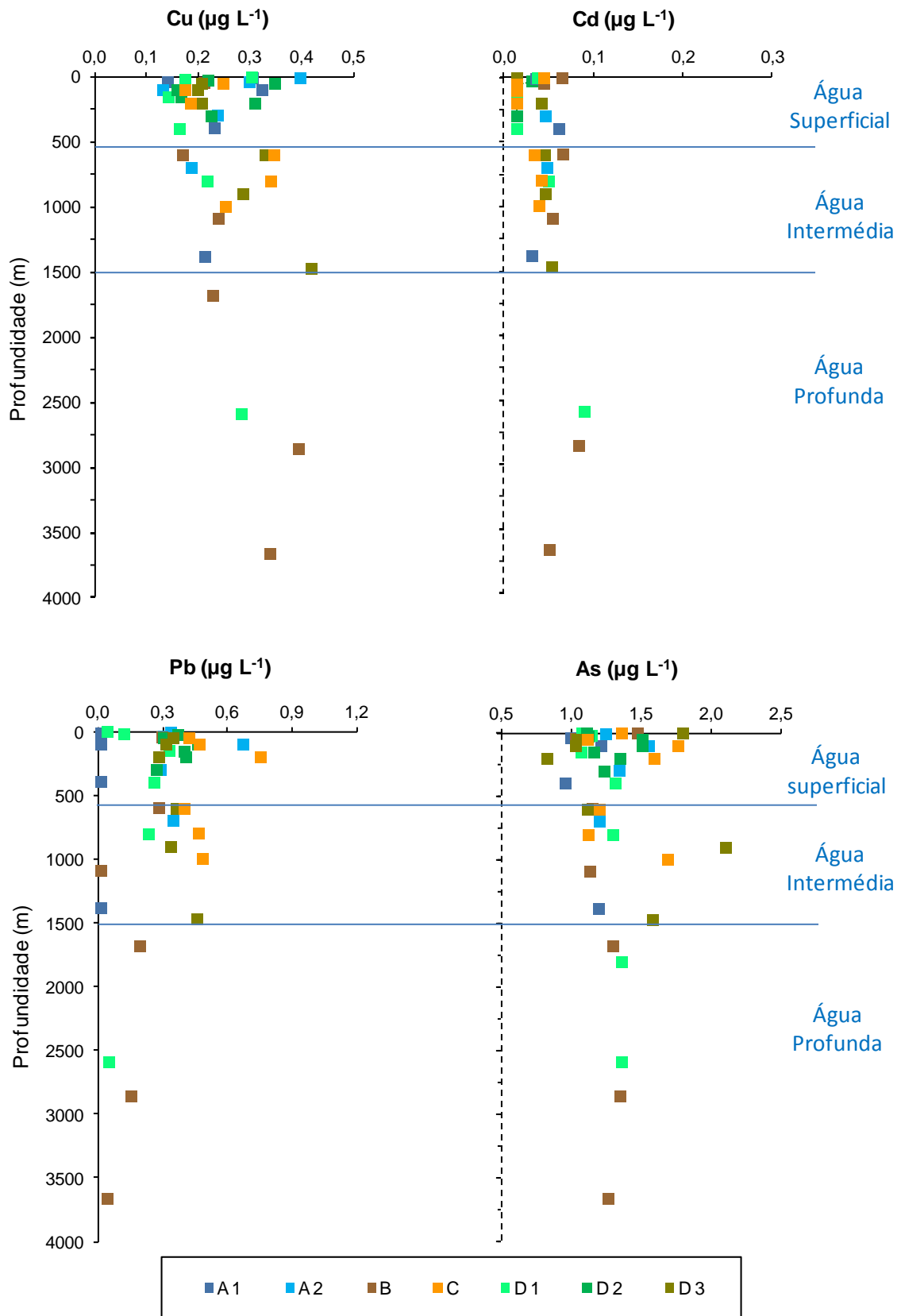


Figura 19. Perfis verticais dos metais Cu, Cd, Pb e metalóide As (µg L⁻¹) na coluna de água para as diferentes estações de amostragem.

Por comparação entre as massas de água identificadas (Tabela 22), utilizando o valor da mediana, respetivamente, verifica-se que as águas superficiais (0–550 m) são caracterizadas por concentrações de Cu de $0,21 \mu\text{g L}^{-1}$, de Cd de $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ e de As de $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$. As águas intermédias (550–1500 m) apresentam valores da mediana para estes mesmos parâmetros de Cu ($0,25 \mu\text{g L}^{-1}$), Cd ($0,05 \mu\text{g L}^{-1}$) e As ($1,2 \mu\text{g L}^{-1}$). As massas de água mais profundas (> 1500 m) são caracterizadas por concentrações medianas de Cu ($0,31 \mu\text{g L}^{-1}$), de Cd ($0,08 \mu\text{g L}^{-1}$) e de As ($1,3 \mu\text{g L}^{-1}$). Relativamente ao Pb, as medianas nas massas de água superficiais, intermédias e de profundidade são respetivamente 0,12, 0,16 e $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$.

2.4. Discussão dos resultados

Na região do Atlântico estudada (29–39°N, 27–32°W) identificou-se a presença das massas de água *Western North Atlantic Central Water* (WNACW), *Eastern North Atlantic Central Water* tropical (ENACWt) e *Eastern North Atlantic Central Water* polar (ENACWp) nas águas superficiais. Identificou-se a presença da massa de água *Mediterranean Overflow Water* (MOW) a profundidades intermédias e das massas de água *Deep Mediterranean Water* (DMW) e *North Eastern Atlantic Deep Water* (NEADW) a maiores profundidades. Estes resultados estão em conformidade com os resultados publicados por Cossa et al. (2004) e Castro et al. (1998), ambos referentes à região do Atlântico Nordeste (39–48°N, 11–27°W e 47–52°N, 6–14°W, respetivamente) e por Søliland et al. (2008), referente à região da Crista Média Atlântica a norte dos Açores (40–60°N, 20–40°W).

Na camada de água superficial (0–550 m) observou-se um gradiente meridional negativo de temperatura e de salinidade (Figuras 13 e 14), o qual já foi observado por outros autores, nomeadamente no oceano Atlântico Norte (Kremling and Streu, 2001) e no oceano Pacífico Norte (Roden, 1979).

A massa de água superficial, que inclui a zona eufótica, onde a produtividade primária ocorre, tem, comparativamente com as massas de água intermédias e água de profundidade, valores mais elevados de oxigénio dissolvido (Figura 17) e concentrações mais baixas de nutrientes (Tabela 21, Figura 18). Este fenómeno, bem conhecido em oceanografia, ocorre devido ao facto de os nutrientes estarem envolvidos nos processos nutricionais do fitoplâncton durante a fotossíntese nas camadas superficiais, enquanto nas camadas intermédias e profundas ocorre o afundamento (*sinking*) das partículas biogénicas (Hirose and Kamiya, 2003).

Os perfis verticais de PO_4 e SiO_2 nesta região do Atlântico ilustram o processo de absorção-regeneração conhecido (Figura 18), com descontinuidades associadas com a estrutura hidrográfica (van Aken, 2001). Os perfis de P_T e P_{TD} estão de acordo com os valores apresentados por Paytan and McLaughlin (2007) para o oceano Atlântico. Os perfis de NO_x não são tão evidentes (Figura 18), embora exibam a mesma tendência. As concentrações de nutrientes tendem a aumentar em águas profundas, devido à ausência de produção primária e à decomposição da matéria orgânica (Figura 18). Os resultados apresentados na Figura 18 reforçam a ideia de que a distribuição vertical dos nutrientes não é apenas controlada por processos biogeoquímicos e afundamento (*sinking*) da matéria particulada, mas também por processos físicos, tais como a circulação das massas de água (Cossa et al., 2004; Hirose and Kamiya, 2003; Measures et al., 1995).

As concentrações de Cu, Cd e Pb não apresentam variações que se considerem significativas para as três massas de água conforme se pode ver na Tabela 22 e na Figura 19. No entanto, tal como os nutrientes, os metais que são componentes essenciais nos processos biológicos, como por exemplo o Cu, podem apresentar concentrações mais baixas nas águas superficiais (van Aken, 2001). O Cd também pode ter concentrações mais baixas nas águas superficiais e devido a processos de decomposição apresentar concentrações mais elevadas nas águas mais profundas (van der Loeff et al., 1997). A concentração de Cd pode aumentar com a profundidade, tal como o PO_4 e a SiO_2 , que desempenham um papel importante na produtividade biológica marinha (Ripperger et al., 2007; Baar et al., 1994).

Relativamente ao Pb está estudado que as suas concentrações na água do mar dependem predominantemente de entradas antropogénicas, tais como gasolina com Pb, combustão de carvão, produção de cimentos e fundição metalúrgica (Kremling and Streu, 2001). Para além do que antecede, o Pb apresenta um tempo de residência menor do que o período correspondente à circulação oceânica (van der Loeff et al., 1997), aspetos que dificultam a interpretação da sua distribuição (Cotté-Krief et al., 2002).

Em relação ao As, observou-se que os valores também não apresentam uma variação significativa nas três massas de água. De um modo semelhante aos metais, o As é disperso no ambiente por processos naturais tais como as intempéries e pela atividade vulcânica, embora as maiores fontes sejam de atividades antropogénicas, tais como minas, indústria, efluentes de esgotos, pesticidas e fertilizantes (Barringer et al., 2007; Roach, 2005; Parsons and McGovern, 2004; Duffus, 2002; Mandal and Suzuki, 2002). Em águas mais profundas (Figura 19), as concentrações de As apresentam menor

variabilidade, resultado que é consistente com outros estudos realizados no oceano Atlântico Norte e Sul, no oceano Pacífico Nordeste e no sul da Califórnia (Ren et al., 2010; Cutter et al., 2001; Cutter and Cutter, 1998, 1995; Andreae, 1979).

Os perfis verticais de nutrientes observados na região do Atlântico 29-39°N, 27-32°W também indicam que a massa de água mais fria (água de profundidade) tem os níveis mais elevados para diferentes parâmetros, tal como observado no Atlântico Nordeste (39-48°N e 11-27°W) por Castro et al. (1998). Isto significa que a atividade biológica varia com as propriedades termohalinas, incluindo a decomposição da matéria orgânica e a redissolução de minerais (Castro et al., 1998). Verifica-se uma relação entre os perfis de nutrientes e de metais, tal como verificado por outros autores em outras regiões oceânicas (Butler et al., 2013; Boye et al., 2012; Schrope, 2010; Ellwood, 2008).

Neste estudo também foram cruzados os dados de hidrografia com os dados de concentração de nutrientes e metais utilizando a análise de componentes principais. Para o efeito foram utilizados os valores medianos para cada massa de água e para cada local, de modo a tentar identificar padrões, semelhanças ou diferenças entre as concentrações de nutrientes e de metais nos perfis verticais.

Numa primeira matriz, as projeções evidenciam dois componentes principais, 1 e 2, para os vetores das variáveis ambientais (temperatura, salinidade, pH, potencial redox, oxigénio dissolvido), nutrientes, sulfatos e massas de água.

Os resultados de PCA indiciam que os componentes principais 1 e 2 explicam 77% da variância da concentração de nutrientes e de sulfatos. Conforme se pode ver na Figura 20 o componente principal 1, que explica 58,9% da variância, separa as massas de água (As, Bs, Cs e Ds) correspondentes à massa de água superficial, no lado direito do eixo (quadrantes I e IV, Figura 20). Esta massa de água é caracterizada por menores concentrações de nutrientes e por valores mais elevados de temperatura, salinidade, pH e oxigénio dissolvido. O lado esquerdo do eixo do componente principal 1 (quadrantes II e III, Figura 20) inclui a massa de água intermédia (Am, Bm, Cm e Dm) e a massa de água de profundidade (Bf e Df), que são caracterizadas por concentrações mais elevadas de nutrientes e por valores medianos de pH mais baixos.

O componente principal 2, que explica 17,8% da variância, separa a crista da Terceira (massas de água As e Am) dos montes submarinos a sul do arquipélago. Estes locais a sul são, comparativamente, caracterizados por valores mais elevados de temperatura e salinidade, principalmente nas águas superficiais, enquanto a crista da Terceira apresenta, na água superficial, valores mais baixos de temperatura e salinidade

e concentrações mais elevadas das formas de fósforo e sulfato do que nas águas profundas.

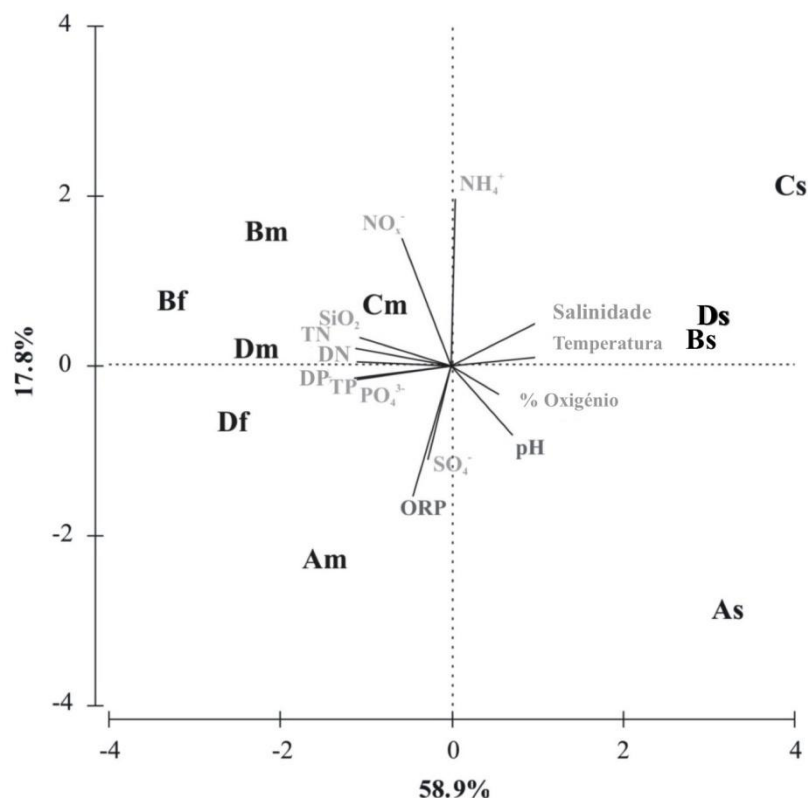


Figura 20. Análise de componentes principais, com os componentes principais 1(XX') e 2(Y'Y') para as variáveis ambientais (temperatura, salinidade, pH, ORP, oxigénio dissolvido, NH_4 (azoto amoniacal), NO_x , (nitrato+nitrito), TN (N_T azoto total), DN (N_{TD} azoto total dissolvido), PO_4 (fosfato), TP (P_T fósforo total), DP (P_{TD} fósforo total dissolvido), SO_4 (sulfato), SiO_2 (sílica)) e as massas de água (água superficial: As, Bs, Cs e Ds; água intermédia: Am, Bm, Cm e Dm; e água de profundidade: Bf e Df).

Numa segunda matriz, as projeções consideraram dois componentes principais 1 e 2 para os vetores das variáveis ambientais (temperatura, salinidade, pH, potencial redox, oxigénio dissolvido), metais, metalóide e massas de água. Os resultados de PCA indiciam que os dois eixos da análise de componentes principais explicam 66% da variância da concentração de metais e metalóide As. A Figura 21 mostra que o primeiro eixo, que explica 38% da variância, também separa a massa de água superficial (As, Bs, Cs e Ds), caracterizada por valores mais elevados de temperatura, salinidade, pH e oxigénio dissolvido. O segundo eixo explica 28% da variância e separa as massas de água mais profundas (Bf e Df). A crista da Terceira apresenta, comparativamente, valores mais baixos de temperatura e de salinidade nas águas superficiais.

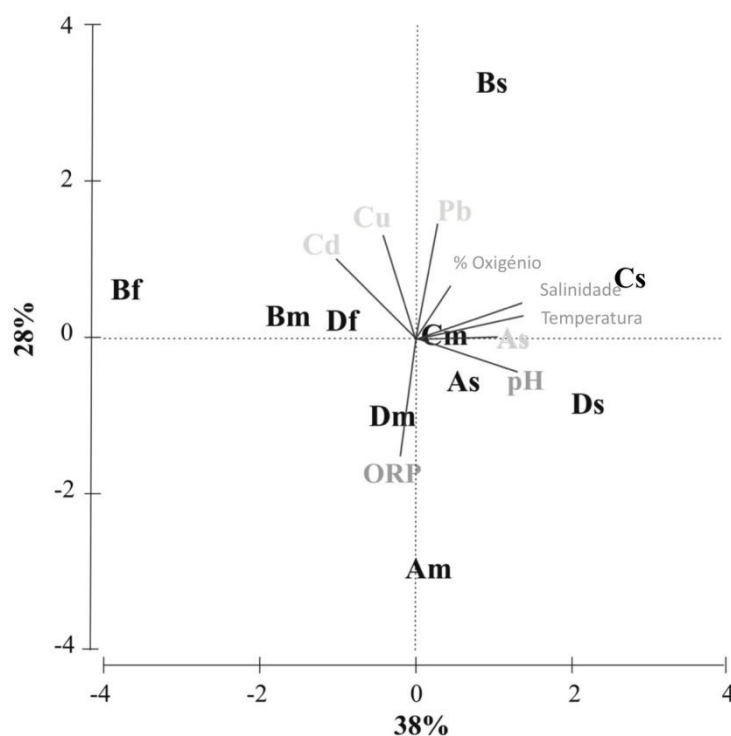


Figura 21. Análise de componentes principais, com os componentes principais 1(XX') e 2(YY') para as variáveis ambientais (temperatura, salinidade, pH, ORP, oxigênio dissolvido, Cu, Cd, Pb, As) e as massas de água (água superficial: As, Bs, Cs e Ds; água intermédia: Am, Bm, Cm e Dm; e água de profundidade: Bf e Df).

As concentrações de Cu, Cd, Pb e de As nas massas de água da região estudada do Atlântico foram comparadas com outras zonas (Tabelas 23 e 24). Tendo em conta que no desenvolvimento deste trabalho a unidade de concentração utilizada é $\mu\text{g L}^{-1}$ e que nas fontes coligidas para comparação as concentrações são apresentadas em n mol L^{-1} , tornou-se necessário converter os valores apresentados para a crista da Terceira e Montes submarinos para nmol L^{-1} .

Tabela 23. Concentrações (nmol L⁻¹ e µg L⁻¹) de cobre, cádmio e chumbo nas massas de água identificadas na região estudada do Atlântico (29-39°N e 27-32°W e noutras regiões oceânicas.

		Cu (nmol L ⁻¹)	Cu (µg L ⁻¹)	Cd (nmol L ⁻¹)	Cd (µg L ⁻¹)	Pb (nmol L ⁻¹)	Pb (µg L ⁻¹)	
crista da Terceira	Sup (0-550 m)	2,1-6,3	0,13-0,40	<0,27-0,55	<0,03-0,06	<0,15-2,1	<0,03-0,43	Este estudo
	Inter (550-1500 m)	2,9-3,4	0,19-0,21	0,28-0,44	0,03-0,05	<0,15-0,51	<0,03-0,11	
Montes submarinos a sul do arquipélago	Sup (0-550 m)	2,3-5,5	0,14-0,35	<0,27-0,59	<0,03-0,07	<0,15-2,5	<0,03-0,51	Este estudo
	Inter (550-1500 m)	2,7-6,6	0,17-0,42	0,31-0,60	0,03-0,07	<0,15-1,4	<0,03-0,28	
	Prof (> 1500 m)	3,6-6,2	0,23-0,40	0,46-0,81	0,05-0,09	0,21-0,94	0,04-0,20	
Mar Mediterrâneo	Sup (1-100 m)	1,7		0,062				Tankere et al. (1995)
	Prof (150-2700 m)	1,5		0,066				
oceano Índico	Sup (0-150 m)	0,8		0,01-0,101				Morley et al. (1993)
	Inter (210-1500 m)	2,8		0,670				
	Prof (1750-4885 m)	1,3		0,510				
oceano Atlântico Norte (NW)	Sup (0-500 m)	0,7-1,3		0,1-0,125				Saager et al. (1997)
	Prof (500-4300 m)	1,7-3,5		0,2-0,35				
oceano Pacífico Norte	Sup (0-375 m)	0,5-1,3		0,002-0,490				Bruland (1980)
	Prof (595-4875 m)	1,9-5,3		0,81-1,00				
Mar do Norte (Região central Sul)		2,8±2,0		0,17±0,07				Bruland (1980)
Mar Adriático Norte		7,14		0,083				Tankere and Statham (1996)
Mar Adriático Sul	Sup (0-50 m)	2,95		0,076				Tankere and Statham (1996)
	Prof (200-600 m)	1,51		0,067				
Mediterrâneo Occidental	Sup (1-100 m)	1,4		0,044				Morley et al. (1997)
	Prof (150-2700 m)	1,6		0,064				
Golfo de Leão (plataforma)		2,8		0,070				Morley et al. (1997)
Mar Egeu Norte	Sup (1-100 m)	2,68		0,108				Voutsinou-Taliadouri et al. (2000)
	Prof (100-300 m)	2,01		0,080				
Mar Egeu Sul	Sup (1-100 m)	2,45		0,076				Voutsinou-Taliadouri et al. (2000)
	Prof (100-2300 m)	2,20		0,073				
Atlântico Norte (29° N, 15° W e 38° N, 29° W)	Sup (7 m)			<0,005		0,03-0,06		Kremling and Streu (2001)
Mar de Ross (Massa de água Antártica)	Sup (0-350 m)	0,5-4,8		0,08-0,98				Abollino et al. (2001)
Mar do Sul da China	Sup (0-200 m)			0,07-0,95				Chen et al. (2005)
oceano Pacífico Ocidental	Prof (> 2000 m)			0,94-0,99				
Mar Céltico (verão-inverno)	Sup	1,18-1,52		0,065-0,104		0,162-0,163		Cotté-Krief et al. (2002)

Água superficial (Sup); água intermédia (Inter); água profunda (Prof); cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb).

Tabela 24. Concentrações (nmol L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$) de arsénio nas massas de água identificadas na região estudada do Atlântico (29-39°N e 27-32°W e noutras regiões oceânicas).

		As (nmol L^{-1})	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
crista da Terceira	Sup. (0-550 m) Inter. (550-1500 m)	13-21 16	0,96-1,6 1,2	Este estudo
Montes submarinos a sul do arquipélago	Sup (0-550 m) Inter. (550-1500 m) Prof. (> 1500 m)	11-24 15-28 17-18	0,83-1,8 1,1-2,1 1,3-1,4	Este estudo
oceano Pacífico (NW)	0-300 m	16,0-20,0 21,4-28,0		Andreae (1979) Bodewig et al. (1982)
Costa sul da Austrália		14,7-21,4		Maher (1985)
Costa sudeste dos EUA		14,7-20,0		Waslenchuk (1978)
Costa sudeste de Espanha		6,0-49		Navarro et al. (1993)
Mar Báltico		6,0-14,7		Stoeppler et al. (1986)
Costa da Malásia	Sup.	8,7-24,0		Yusof et al. (1994)

Água superficial (Sup); água intermédia (Inter); água profunda (Prof); arsénio (As).

No presente estudo, utilizando o valor da mediana, verifica-se que as concentrações de Cu nas massas de água é de $3,3 \text{ nmol L}^{-1}$ (água superficial), $4,0 \text{ nmol L}^{-1}$ (água intermédia) e $4,9 \text{ nmol L}^{-1}$ (água de profundidade) (Tabela 23). Estes valores são comparáveis com as concentrações encontradas no oceano Atlântico Norte (500-4300 m; $1,7\text{-}3,5 \text{ nmol L}^{-1}$), oceano Pacífico Norte (595-4875 m; $1,9\text{-}5,3 \text{ nmol L}^{-1}$), Mar do Norte ($2,8\pm 2,0 \text{ nmol L}^{-1}$) e Mar de Ross na Antártica (0-350 m; $0,5\text{-}4,8 \text{ nmol L}^{-1}$) (Saager et al., 1997; Bruland, 1980; Abollino et al., 2001). Quando comparado com o Mar Mediterrâneo, verifica-se que as massas de água intermédias, identificadas com origem nas massas de água mediterrânicas apresentam valores ligeiramente superiores de Cu.

No que respeita às concentrações de Cd, utilizando o valor da mediana, verifica-se serem de $0,1 \text{ nmol L}^{-1}$ (água superficial), $0,4 \text{ nmol L}^{-1}$ (água intermédia) e $0,8 \text{ nmol L}^{-1}$ (água de profundidade) (Tabela 23). Outras massas de água com valores comparáveis são o oceano Índico (210-4885 m; $0,5\text{-}0,7 \text{ nmol L}^{-1}$), o oceano Atlântico Norte (0-4300 m; $0,1\text{-}0,4 \text{ nmol L}^{-1}$), o oceano Pacífico Norte (0-4875 m; $0,002\text{-}1,0 \text{ nmol L}^{-1}$), o Mar do Norte ($0,17\pm 0,07 \text{ nmol L}^{-1}$), o Mar de Ross (0-350 m; $0,08\text{-}0,98 \text{ nmol L}^{-1}$) e o oceano Pacífico Ocidental (> 2000 m; $0,07\text{-}0,99 \text{ nmol L}^{-1}$) (Morley et al., 1993; Saager et al., 1997; Bruland, 1980; Abollino et al., 2001; Chen et al., 2005).

As concentrações de Pb observadas no presente estudo nesta região do Atlântico são, na generalidade, mais elevadas do que os valores publicados para outras regiões do Atlântico. Nesta circunstância, e considerando que a quantidade da informação disponível

é ainda insuficiente para estabelecer conclusões, torna-se necessário prosseguir os estudos e coligir mais informação para o Pb.

As concentrações de As em águas superficiais de oceano aberto e águas costeiras são tipicamente da ordem de 7-40 nmol L⁻¹ (OSPAR, 2004), confirmando-se este facto no presente estudo, pois os valores mínimos verificados são de 11 a 17 nmol L⁻¹ e os máximos são de 18 a 28 nmol L⁻¹. As concentrações de As nas três massas de água, utilizando o valor da mediana, são 16, 16 e 18 nmol L⁻¹ para as águas superficiais, intermédia e de profundidade respetivamente (Tabela 24). Apesar dos dados na literatura serem escassos, esta região do Atlântico apresenta valores comparáveis com o oceano Pacífico (16-28 nmol L⁻¹), a costa sul da Austrália (14,7-21,4 nmol L⁻¹), a costa sudeste dos EUA (14,7-20,0 nmol L⁻¹), o mar Báltico (6,0-14,7 nmol L⁻¹) e a costa da Malásia (8,7-24,0 nmol L⁻¹) (Andreae, 1979; Maher, 1985; Waslenchuk, 1978; Stoeppler et al., 1986; Yusof et al., 1994). Em relação à costa sudeste de Espanha (6,0-49 nmol L⁻¹) (Navarro et al., 1993) este estudo apresenta uma variação de menor amplitude.

As águas superficiais na plataforma dos Açores apresentam, comparativamente, concentrações de As inferiores, verificando-se as concentrações mais elevadas deste elemento nas águas superficiais (0-550 m) e intermédias (550-1500 m) dos montes submarinos a sul do arquipélago (entre 29°N e 35°N), afastados das fontes de origem antropogénica. Uma das características do As é de se apresentar com níveis mais elevados nos organismos marinhos (de alguns ppm até mais de 100 ppm) comparativamente com os organismos terrestres (raramente acima de 1 ppm) (Lunde, 1977).

As concentrações de NO_x , PO_4 e SiO_2 nas massas de água da região estudada do Atlântico foram comparadas com outras zonas (Tabela 25).

Tabela 25. Concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de NO_3 , NH_4 , PO_4 e SiO_2 nas massas de água identificadas na região estudada do Atlântico (29-39°N e 27-32°W e noutras regiões oceânicas).

		NO_3 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	NH_4 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	PO_4 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	SiO_2 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	
crista da Terceira	Sup (0-550 m)	<0,2-17	0,32-0,82	0,15-0,96	0,24-3,9	Este estudo
	Inter (550-1500 m)	16-18	0,33-0,68	1,2-1,3	5,6-8,4	
Montes submarinos a sul do arquipélago	Sup (0-550 m)	1,7-42	0,68-1,7	0,13-0,68	0,46-8,4	Este estudo
	Inter (550-1500 m)	19-53	0,67-1,5	0,98-1,5	5,3-13	
	Prof (> 1500 m)	14-50	0,72-0,97	0,27-1,6	11-31	
Atlântico Norte (Plataforma Marrocos)	Sup (0-500 m)	<0,88-17	<1,17-1,9	<0,23-1,08	<0,52-6,7	Reis et al. (2012)
	Prof (> 500 m)	17-21	1,17-1,8	0,23-1,41	2,4-29	
Atlântico Norte (Plataforma Marrocos)	0-500 m	<0,70-2,1		0,4 – 1,5		Makaoui et al. (2005)
Atlântico Norte (Plataforma Madeira)	0-100 m	0,7-2,1	<0,7-4,5	<0,03-0,12	0,6-5,4	Bizarro (2003)
	0-50 m	0,1-20	<0,7-2,0	<0,03-0,2	0,5-10	Bizarro (2007)
	0-5500 m	<0,5-25		0,01-1,5	0,5-40	WOCE (1997)
Atlântico Norte (NW)	0-310 m	0,20-1,99		0,02-0,05	1,2-1,8	Kress and Herut (2001)
	>700 m	4,8-5,6		0,19-0,23	7,7-10	
	0-1000 m	2-22		0,2-1,6		Castro et al. (1998)
	0-50 m	5,2-6,2			0,70-0,90	Saager et al. (1997)
	75-1000 m	11-18			3,5-11	
	Sup.	4,1-8,0		1,1-3,3	0,22-0,66	Cotté-Krief et al. (2002)
Antártica (SW)	0-1000 m	22-34,5			70-110	Serebrennikova and Fanning (2004)
Mediterrâneo (south of France to Gibraltar)	0-400 m	8,68		0,403	8,37	Béthoux et al. (1998)
	400-700 m	8,94		0,411	7,98	
	< 800 m	8,53		0,399	8,59	
Mediterrâneo (NE)	0-2500 m	1-9		0,05-0,55	1-9	Schroeder et al. (2010)

Água superficial (Sup); água intermédia (Inter); água profunda (Prof); nitrato (NO_3); fosfato (PO_4) e sílica reactiva (SiO_2).

Verifica-se que nas estações situadas na crista da Terceira (A1 e A2) os valores de NO_x , PO_4 e SiO_2 encontrados nas massas de água superficial e intermédia são comparáveis com as concentrações encontradas na plataforma de Marrocos (Reis et al., 2012) e da Madeira (Bizarro, 2007, 2003). Nas amostras situadas nos montes submarinos verifica-se que os valores máximos são superiores aos encontrados em diversas zonas do Atlântico Norte (Castro et al., 1998; WOCE 1997; Saager et al., 1997).

Em síntese, no que respeita aos parâmetros físico-químicos das massas de água oceânicas da crista da Terceira e montes submarinos a sul, foi identificada a presença de massas de água características desta região do Atlântico (29-39°N, 27-32°W). As massas de água superficiais apresentam um gradiente meridional de temperatura e de salinidade.

Esta massa de água, que inclui a zona eufótica, tem concentrações mais elevadas de oxigénio dissolvido e concentrações mais baixas de nutrientes e de metais. Os perfis verticais destes parâmetros são consistentes com os de trabalhos anteriormente publicados sobre o oceano Atlântico e com os processos biológicos oceânicos, nomeadamente a produtividade primária e a decomposição da matéria orgânica.

A crista da Terceira distingue-se dos montes submarinos a sul do arquipélago, apresentando aqueles valores mais baixos de temperatura e salinidade nas águas superficiais comparativamente com as outras águas superficiais, o que está de acordo com o gradiente meridional mencionado. Nas águas profundas da crista da Terceira, as concentrações de SO_4 e de PO_4 observadas são comparativamente mais elevadas que as observadas nos montes submarinos a sul, provavelmente devido à origem terrestre e antropogénica destes nutrientes e à acumulação de fósforo e enxofre nas águas profundas (Sievert et al., 2007).

Capítulo 3 - Caracterização dos sedimentos da plataforma dos Açores (29-39°N e 27-32°W)

Capítulo 3 - Caracterização dos sedimentos da plataforma dos Açores (29-39°N e 27-32°W)

3.1. Introdução

Os sedimentos marinhos são muito heterogêneos quanto à composição química, mineralogia, tamanho de partícula, origem, velocidade de sedimentação e distribuição geográfica o que permite distinguir sedimentos litogénicos, biogénicos, hidrogénicos ou autogénicos e cosmogénicos (Futterer, 2006; Burdige, 2006; Kastner, 1999). A diferente composição dos sedimentos reflete a diversidade de fontes naturais e de processos de formação, nomeadamente a erosão rochosa, os processos de diagénese, as tempestades, as poeiras transportadas com os ventos, a atividade vulcânica, os fogos florestais e a precipitação de sais inorgânicos a partir da água do mar, a circulação oceânica, a profundidade das águas, a tectónica e a produtividade primária (Wedepohl, 1995). Na Figura 22 apresenta-se um esquema com os principais tipos de sedimentos marinhos (Chester and Jicklells 2012; Futterer, 2006; Burdige, 2006; Kastner, 1999).

Os sedimentos litogénicos são transportados e dispersos no oceano como partículas detríticas, terrígenas ou, em menor frequência e com importância local, como partículas vulcânicas. Apesar de toda a variabilidade regional, os minerais mais comuns dos sedimentos litogénicos são os referidos na Figura 22. Estes sedimentos são comuns nas margens continentais e nas bacias oceânicas.

Os sedimentos biogénicos ou bioclásticos podem ser calcários, siliciosos ou fosfatites, sendo produzidos por organismos ou formados pela acumulação de fragmentos de conchas. Os principais minerais presentes neste tipo de sedimentos são os referidos na Figura 22. O carbonato de cálcio (CaCO_3) presente nos sedimentos de fundo marinhos é primariamente de origem biogénica, produzido por fitoplâncton calcário (cocolitóforos e outros) e zooplâncton (foraminíferos e outros) em águas superficiais ou organismos bentónicos (foraminíferos bentónicos, ostracodos), embora também possa ter proveniência por precipitação química na coluna de água (Futterer, 2006). Estes sedimentos são mais comuns em zonas de oceano profundo (Boström et al., 1973b).

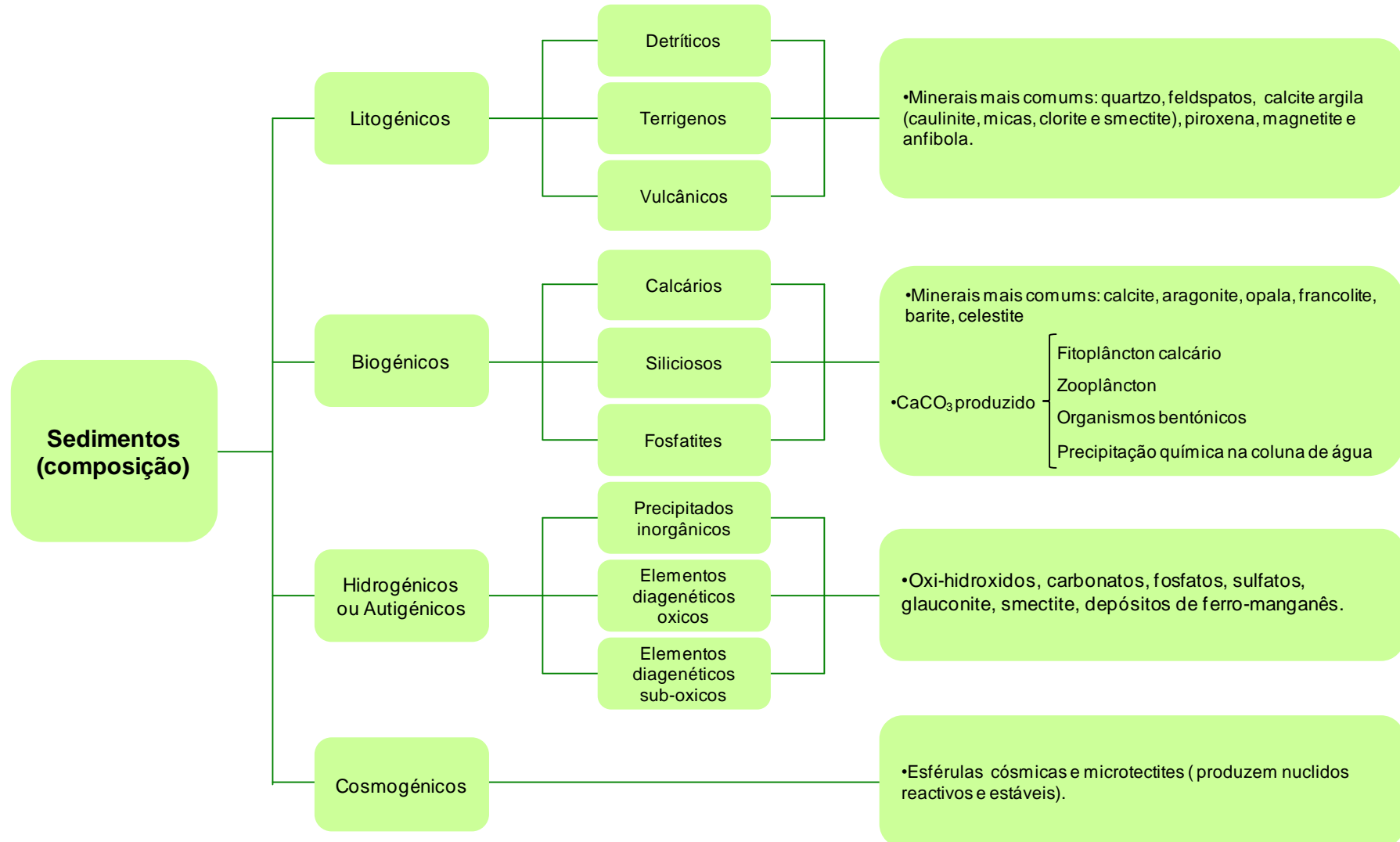


Figura 22. Representação esquemática dos principais tipos de sedimentos marinhos (Chester and Jicklells, 2012; Futterer, 2006; Burdige, 2006; Kastner, 1999).

Os sedimentos do oceano profundo classificam-se ainda como hemipelágicos e pelágicos. Os hemipelágicos são transportados e normalmente originários das regiões da plataforma, enquanto os pelágicos se acumulam em regiões afastadas das zonas costeiras. Os sedimentos pelágicos podem ser maioritariamente constituídos por material inorgânico ou material biogénico. Os sedimentos pelágicos inorgânicos contêm quantidades inferiores a 30% de material biogénico e uma elevada quantidade (> 60%) de material não biogénico, sendo estes sedimentos conhecidos como sedimentos argilosos. Os sedimentos pelágicos biogénicos apresentam quantidades de material biogénico superior a 30% e normalmente designam-se como oozes, estando subdivididos em calcários e siliciosos (Chester and Jickells, 2012).

Os sedimentos marinhos apresentam geralmente o registo temporal sedimentológico. Em particular, os perfis verticais obtidos com amostras de profundidade (*cores*) abrangendo períodos mais longos de tempo registam alterações climáticas que ocorreram ao longo de todo o quaternário (Hinrichs et al., 2001). Neste período, os eventos de glaciação e de interglaciação originaram alterações geoquímicas, as quais podem funcionar como um excelente traçador destes eventos (Shetye et al., 2009; Thomas and Bralower, 2005; Vlag and Dekkers, 2004; Balsam and Otto-Bliesner, 1995; Calvert and Pedersen, 1993; Balsam and McCoy, 1987). O estudo dos perfis verticais de sedimentos também é importante porque estes preservam a sequência histórica de poluição e ao mesmo tempo permitem estimar os níveis de referência e as variações que ocorrem com a entrada de poluentes ao longo do tempo (Liaghati et al., 2003).

As características químicas dos sedimentos marinhos podem ser associadas a sinais detríticos e sinais não detríticos. Os sinais detríticos correspondem aos elementos que fazem parte da matriz cristalina do mineral, normalmente em associações na matriz e foram transportados através de ciclos de mobilização-transporte na forma sólida. Normalmente o sinal detrítico é um sinal de referência (*background*) transportado pelos elementos que estão na matriz dos minerais litogénicos. Os elementos não detríticos não fazem parte da matriz cristalina e foram removidos da solução em associação com espécies orgânicas ou inorgânicas, podendo ser divididos em biogénicos e autigénicos. O sinal biogénico está associado a conchas e a material biológico, enquanto que o sinal autigénico está associado à contribuição de todas as fontes que fornecem elementos para a água do mar. A forma como o material biogénico afeta a composição dos sedimentos no oceano profundo pode ser estimada através da proporção relativa de determinados traçadores presentes: alumínio (litogénico), cálcio ou silício. No entanto é de referir que, com exceção do magnésio e estrôncio que podem ser encontrados nas

matrizes carbonatadas, normalmente este tipo de sedimentos são pobres em metais (Chester and Jickells, 2012).

Os fatores que influenciam a concentração de metais nos sedimentos são a composição mineralógica e granulométrica, o estado de oxidação-redução dos metais, o pH e potencial de oxidação-redução do ambiente e processos de adsorção e precipitação à superfície (Schintu et al., 2009; Tranchina et al., 2008; Liaghati, et al., 2003; Veinott et al., 2001; Forstner, 1989; Salomons and Forstner, 1984).

A presença de arsénio tem sido motivo de preocupação devido à sua elevada toxicidade crónica e efeitos carcinogénicos nos organismos marinhos e nos seres vivos (Duan, 2013). No ambiente aquático pode ter origem em fontes naturais (vulcanismo, desgaste das rochas, depósitos de minerais hidrotermais associados a águas geotérmicas e combustíveis fósseis) e antropogénicas (subproduto de minerais) (Ren et al., 2010; Wang and Mulligan, 2006; Fishbein, 1981).

As emissões de mercúrio para os ambientes marinhos também pode ter origem em fontes naturais e/ou antropogénicas. As fontes naturais incluem a atividade vulcânica, erosão de depósitos minerais e a volatilização, enquanto que as fontes antropogénicas estão relacionadas com a combustão do carvão, sínteses e incinerações químicas (Pereira et al., 2009; Mieiro et al., 2007; SEC, 2005; Pereira, 1996). O mercúrio está bem identificado como um elemento tóxico, que é transportado pela atmosfera, ou numa escala global pelos ciclos que ocorrem entre a terra, água e ar. Não se degrada e no ambiente transforma-se facilmente em metil mercúrio que é muito tóxico (USEPA, 2009).

Alguns estudos mostram que a erosão continental por si só não constitui a fonte de metais como manganês, cobre, cobalto, níquel, arsénio e boro em sedimentos pelágicos, o que significa, por um lado, que há contribuições de zonas profundas da crosta e, por outro lado, que ocorre redistribuição dos elementos nos sedimentos (Boström and Peterson, 1966). A distribuição regional dos elementos não biogénicos maioritários nos sedimentos pelágicos pode ser um indicativo das fontes dos vários elementos. Diferentes referências indicam que os sedimentos das cristas oceânicas ativas são caracterizados por baixos valores de alumínio e elevados valores de ferro e manganês quando comparados com sedimentos de outras áreas vulcânicas e de cristas inativas (Boström et al., 1972; Boström et al., 1969; Boström and Peterson, 1969). Os sedimentos nas zonas ativas podem ser originários de processos vulcânicos associados com os fundos oceânicos e com elevados fluxos de calor. A razão $[Al/(Al+Fe+Mn)] \times 100$, designada como índice de Boström, foi proposta por Boström et al., 1969, para apoiar o estudo dos

sedimentos pelágicos. A distribuição geográfica do índice de Boström indica que quando este índice é baixo está associado a sedimentos encontrados em cristas oceânicas ativas, ou seja, sedimentos revelando uma forte componente hidrotermal, enquanto que razões mais elevadas são encontradas em zonas do oceano profundo onde não existem fontes hidrotermais (Boström et al., 1972; Boström et al., 1969; Boström and Peterson, 1969). Assim, este índice permite distinguir entre sedimentos pelágicos metalíferos (índice ≈ 5) e sedimentos pelágicos não metalíferos (índice ≈ 60). Chavagnac et al., 2008 verificaram índices de Boström entre 54 e 59, para os sedimentos existentes junto da fonte hidrotermal Logatchev, e entre 68-82, para os sedimentos na forma de resíduos mais afastados dessa fonte, sendo que estes valores se revelaram semelhantes às poeiras do norte de África (59-77), contudo distintas dos basaltos da crista média Atlântica (50-55).

A análise das terras raras tem sido utilizada como uma ferramenta útil no estudo dos processos geoquímicos e da origem dos componentes que constituem os sedimentos marinhos e as rochas (Jung et al., 1998; Taylor and McLennan, 1985; Haskin and Gehl, 1962). Tipicamente as terras raras dividem-se em terras raras leves (TRL) que têm um número atómico mais baixo (do lantânio ao samário), e em terras raras pesadas (TRP) com um número atómico mais elevado (do gadolínio ao lutécio). As terras raras têm propriedades químicas e físicas semelhantes devido à natureza das suas configurações eletrónicas, que resulta num estado de oxidação +3 particularmente estável. Contudo, o cério pode oxidar-se a Ce^{4+} e o európio passar a Eu^{2+} em ambiente redutor, alterando os seus raios iónicos. Assim, estes elementos poderão apresentar anomalias que vão depender de vários fatores, entre os quais as condições de oxidação-redução e da temperatura (Chavagnac et al., 2008; Baar et al., 1985; Tlig and Steinberg 1982).

Verifica-se que com o aumento do número atómico existe um aumento na capacidade dos iões trivalentes de formarem complexos, ou seja, de se tornarem mais estáveis. Assim, na água do mar, as terras raras mais pesadas formam facilmente complexos, devido ao aumento do número atómico. Os catiões La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} com a última camada eletrónica completa são particularmente estáveis.

A água do mar normalmente tem valores baixos de cério (anomalia negativa) comparativamente com o lantânio ou praseodímio. A anomalia negativa ocorre como resultado da oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} e à precipitação do Ce^{4+} em solução (CeO_2). Em geral as anomalias de európio na água do mar resultam de contribuições eólicas ou hidrotermais (Araújo et al., 2007; Araújo, et al. 2002; Jung et al., 1998).

A comparação das concentrações das terras raras em sedimentos marinhos é facilitada pela sua normalização com valores de referência. Esta normalização permite a identificação de qualquer fracionamento que ocorra relativamente a valores de referência. A referência mais utilizada para as rochas corresponde aos valores encontrados nos meteoritos condrícticos (Taylor and McLennan, 1985) pois são consideradas rochas praticamente não fracionadas. No caso dos sedimentos, a normalização das terras raras é normalmente feita relativamente à composição dos *Post-Archaean Australian Shales* (PAAS) (Taylor and McLennan, 1985).

Normalmente os sedimentos do fundo do mar (principalmente oozes carbonatadas e siliciosas) apresentam pequenas anomalias negativas de cério e uma concentração dos níveis das terras raras inferior, relativamente a outro tipo de sedimentos (Jung et al., 1998; Palmer, 1985).

No que respeita aos métodos de análise, um fator importante na determinação de metais em sedimentos marinhos é o modo como é efetuada a decomposição das amostras sólidas, para posterior quantificação de metais por espectrometria de absorção atômica ou por espectrometria de emissão de plasma, estando estes métodos bem estudados (Cotta and Enzweiler, 2011; Batley, 2000; Cook et al., 1997; Vandecasteele and Block, 1993; Jones and Laslett, 1994). Os métodos utilizados para a decomposição das amostras são a decomposição via húmida, a combustão e a fusão, sendo o mais comum, e ainda muito utilizado, a decomposição via húmida (Loring and Rantala, 1990; Baudo et al., 1990). A decomposição via húmida utiliza ácidos permitindo a destruição e remoção da matriz da amostra, o que reduz ou mesmo elimina alguns tipos de interferências. Das digestões por via húmida o sistema mais usual de aquecimento é o microondas (Vandecasteele and Block, 1993). Na escolha dos ácidos a utilizar para a dissolução das amostras no microondas, devem ser tidos em consideração os objetivos da análise que vai ser efetuada. Conforme o objetivo da análise - monitorização ambiental ou estudo geoquímico dos sedimentos - assim a decomposição deve ser efetuada com ácidos mais ou menos fortes, designando-se respetivamente por digestão total ou parcial (García-Delgado et al., 2012; Souza et al., 2012; Duzgoren-Aydin et al., 2011; Guven and Akinci, 2011; Loring and Rantala, 1992).

A digestão total quebra todas as fases dos minerais presentes no sedimento e permite a obtenção de resultados com elevada reprodutibilidade. No que respeita à contribuição antropogénica, também ela pode ser detetada e quantificada (Kersten and Smedes, 2002; Loring, 1991) através de estudos de normalização que permitem

compensar a variabilidade natural dos metais nos sedimentos (Herut and Sandler, 2006; Reimann and Caritat, 2005; Liaghati, 2004; Krumgalz et al., 1992; Daskalakis and O'Connor, 1995; Loring, 1990; Klamer et al., 1990; Schneider and Weiler, 1984).

Os documentos guia da OSPAR (2002) aplicáveis à monitorização de contaminantes em sedimentos, recomendam procedimentos que envolvem a dissolução total do sedimento com a utilização de ácido fluorídrico (HF), os quais permitem a determinação total dos metais no sedimento. Estes documentos guia, recomendam também procedimentos que utilizam ácidos fortes, tais como o ácido nítrico ou a água-régia ($1\text{HCl}:3\text{HNO}_3$), e que não extraem a totalidade dos metais da fração mais grosseira (OSPAR, 2002).

Nos sedimentos os metais podem estar presentes em diferentes formas químicas. Os estudos de especiação permitem identificar e quantificar as formas químicas dos metais nos sedimentos e de que modo estão disponíveis para os seres vivos (Xu et al., 2012; Batley, 2000; Forstner and Salomons, 1980; Salomons and Forstner, 1980). As digestões com ácidos fortes, permitem quantificar o metal existente no sedimento, contudo não fornecem informação sobre a mobilidade e biodisponibilidade dos metais para os organismos vivos. Para obter esta informação os procedimentos mais comuns são as extrações sequenciais que permitem avaliar o grau de ligação dos metais ao sedimento (Botsou et al., 2011; Sabra et al., 2011; Sutherland, 2010; Kartal et al., 2006; El-Azim and El-Moselhy, 2005; Santos et al., 2005; Sutherland, 2000, 2002; Tessier and Campbell, 1987; Tessier et al., 1979).

Outra aproximação também utilizada para estabelecer o enriquecimento de metais nos sedimentos, é a determinação da fração de metais extraídos com ácido clorídrico (HCl) diluído ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou 1 mol L^{-1}), numa extração única. Esta extração efetua um ataque limitado na matriz dos minerais aluminosilicatados, quantifica apenas os minerais nas frações mais lábeis (óxidos de ferro e manganês, sulfuretos, carbonatos e orgânicos) e os metais sorvidos no exterior dos grãos de sedimento ou nas águas intersticiais, permitindo saber a fração de metais que são potencialmente móveis sob alterações ambientais, biológicas e químicas (Botsou et al., 2011; Sutherland, 2002; Agemian and Chau, 1977, 1976).

A estrutura do sedimento e a distribuição do tamanho de grão determinam também a variabilidade natural dos metais e a sua biodisponibilidade, pelo que a determinação dos metais não só na fração $< 2 \text{ mm}$, mas também na fração $< 63 \mu\text{m}$ dos sedimentos é recomendada, uma vez que contempla um indicador mais sensível a alterações e a

detetar contaminação antropogénica (Scouller et al., 2006; Snape et al., 2004; Loring, 1991).

Tendo presente o que antecede, estabeleceram-se como objetivos específicos para a análise dos sedimentos:

- A. Determinar a granulometria dos sedimentos, de modo a estes poderem ser classificados de acordo com o tamanho das partículas;
- B. Determinar a idade dos sedimentos através da datação com carbono 14 da fração carbonatada, de modo a ser possível associá-los a uma escala temporal;
- C. Determinar a concentração dos elementos minoritários e majoritários na fração granulométrica inferior 2 mm utilizando três tipos de digestões diferentes (total, parcial com HNO_3 e parcial com HCl), para distinguir os metais biodisponíveis (autigénicos) e os metais da matriz sedimentar essencialmente biogénica (oozes foraminíferas);
- D. Determinar a concentração dos elementos majoritários e minoritários na fração granulométrica inferior a $63\ \mu\text{m}$, utilizando a digestão total, para verificar a alteração da composição geoquímica com a granulometria e permitir estabelecer a influência da granulometria na composição geoquímica;
- E. Determinar a composição mineralógica (fração $<2\ \text{mm}$ e $<63\ \mu\text{m}$) para permitir a identificação das fontes terrígenas;
- F. Diferenciar regionalmente (especialmente), do ponto de vista geoquímico, as amostras analisadas: crista da Terceira (ilhas) versus montes submarinos (*seamounts*) e entre montes submarinos (*seamounts*).

3.2. Material e métodos

3.2.1.1. Amostragem de sedimentos

As cinco estações de amostragem de sedimento designaram-se como A, B, C, D e E. A amostragem foi efetuada com um *core* gravítico que permitiu efetuar a colheita de amostras de sedimento em profundidade. Foram efetuados nove lançamentos com o *core* de gravidade, mas só cinco tiveram sucesso, correspondendo às estações A a E. De referir que os locais de amostragem foram ajustados aos objetivos da extensão da Plataforma Continental.

A identificação das estações de amostragem, data, coordenadas geográficas e altura da coluna de água estão na Tabela 26.

Tabela 26. Identificação das estações de amostragem, data de amostragem, coordenadas geográficas e altura da coluna de água.

Estação	Data ano/mês/dia	Coordenadas (WGS-84)		Altura da coluna de água (m)
		Longitude-N gg°mm'ss.ss''	Latitude-W gg°mm'ss.ss''	
A	2007/05/19	38°22'46.20''	26°38'55.32''	2501
B	2007/05/23	34°32'46.32''	31°55'51.60''	3557
C	2007/06/02	32°01'21.36''	27°44'45.60''	1848
D	2007/05/26	30°14'00.06''	28°38'41.64''	2896
E	2007/05/29	29°42'12.24''	28°15'51.12''	2545

Apresenta-se na Figura 23 e 24 a localização das estações de amostragem de sedimento a duas e três dimensões (2D e 3D) e na Figura 25 a localização detalhada do *core* A e B a três dimensões. A localização detalhada em 2D do *core* C apresenta-se na Figura 26 e a dos *cores* D e E na Figura 27. Na Figura 28 apresenta-se a localização em 3D dos *cores* C, D e E.

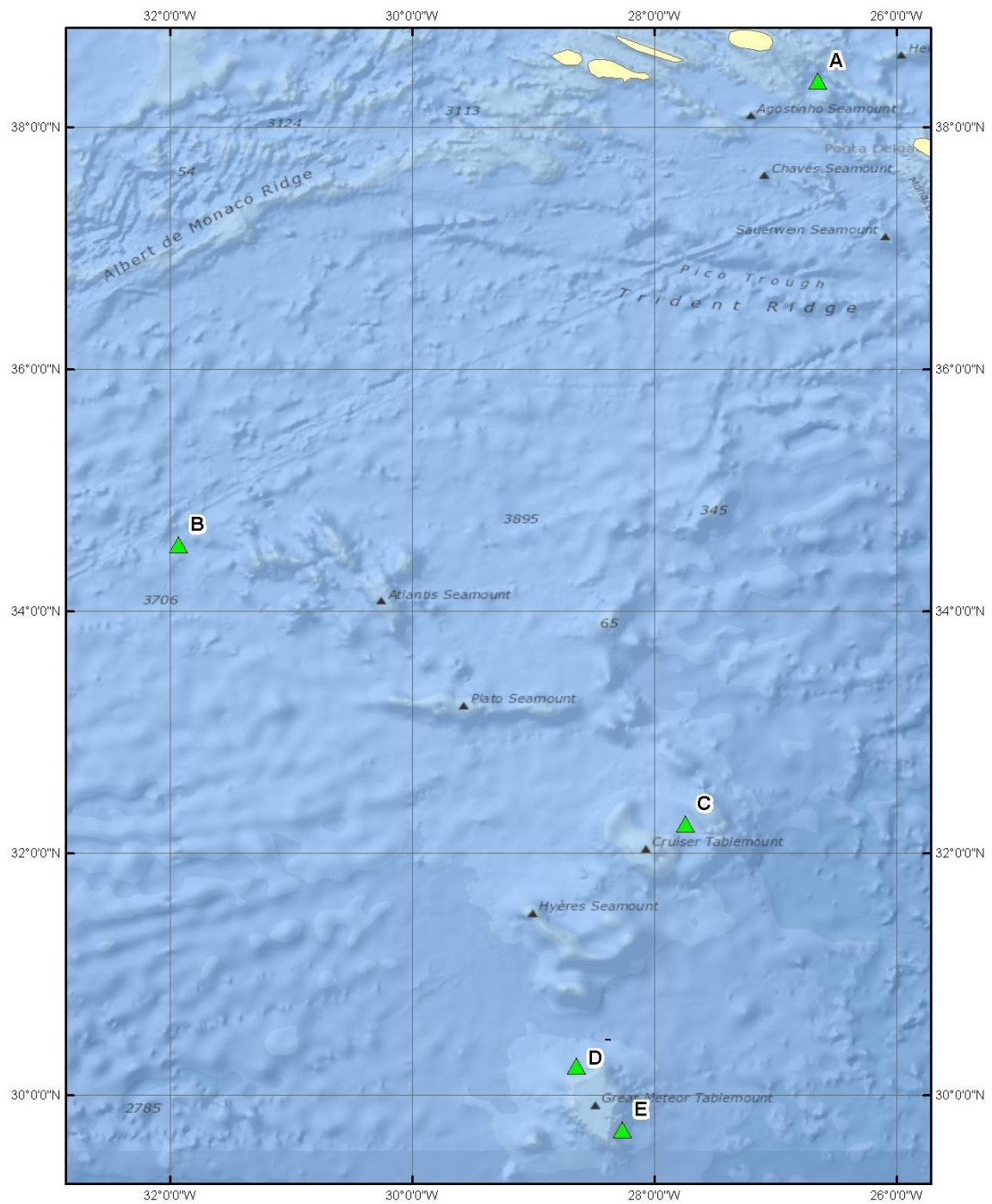


Figura 23. Localização das estações de amostragem para a recolha de sedimentos (triângulos a verde) em 2D (http://services.arcgisonline.com/ArcGIS/rest/services/Ocean_Basemap/MapServer e <http://seamounts.sdsc.edu/>).

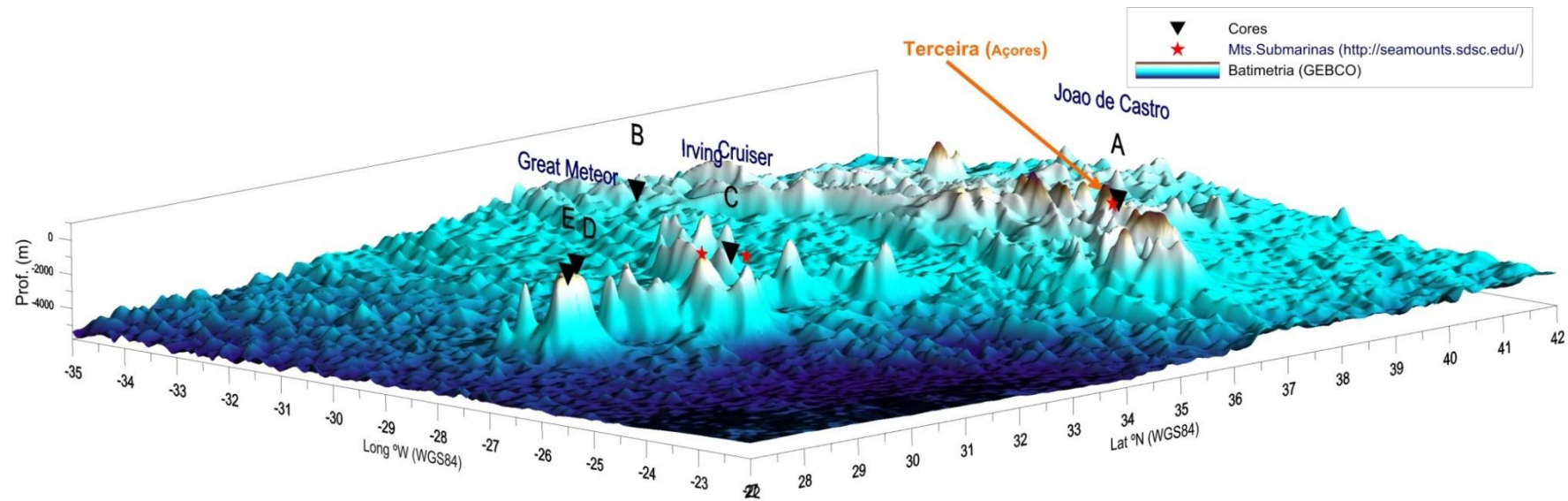


Figura 24. Localização das estações de amostragem para a recolha de sedimentos em 3D (http://services.arcgisonline.com/ArcGIS/rest/services/Ocean_Basemap/MapServer e <http://seamounts.sdsc.edu/>).

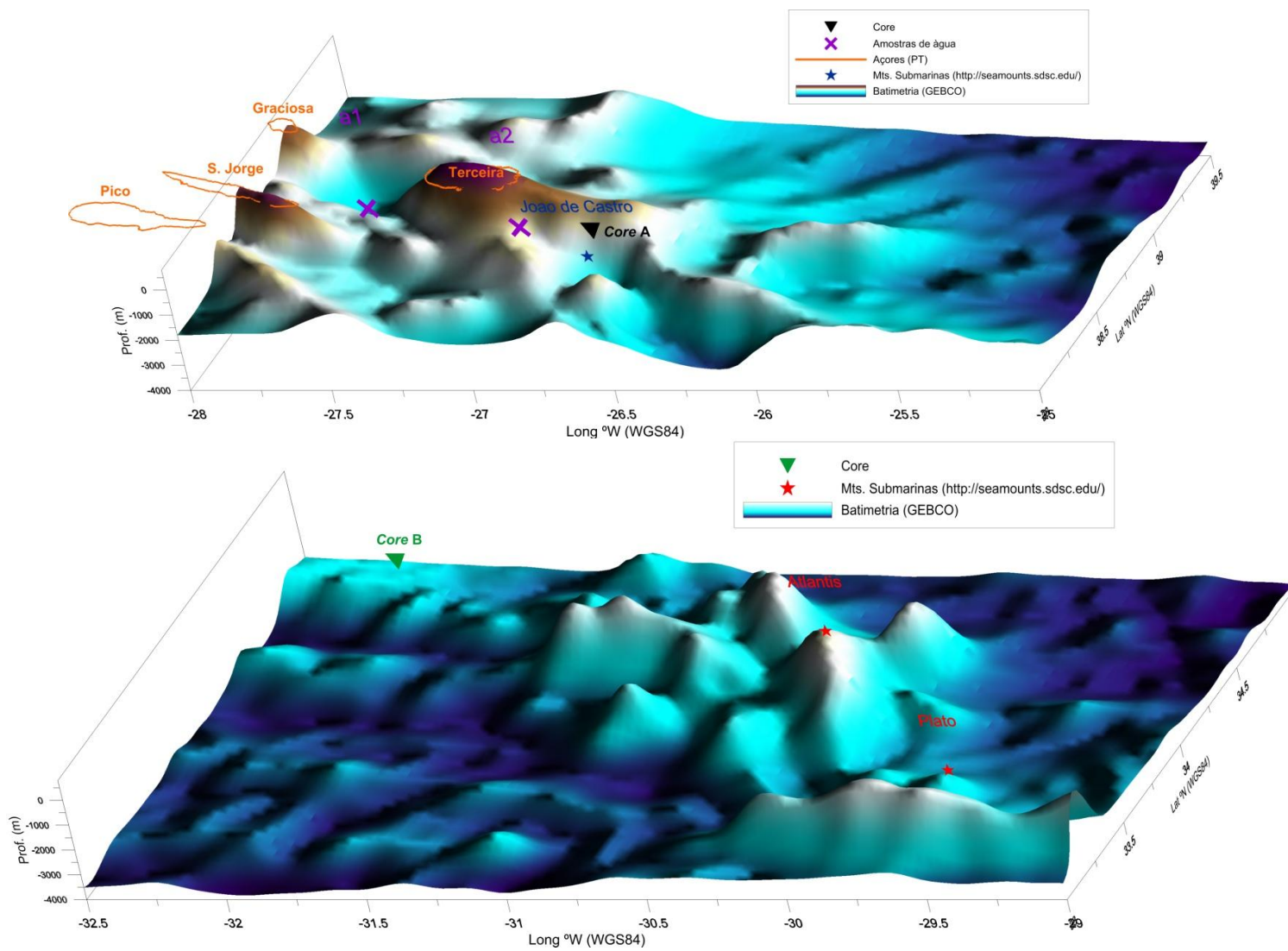


Figura 25. Localização das estações de amostragem dos cores A e B em 3D (http://services.arcgisonline.com/ArcGIS/rest/services/Ocean_Basemap/MapServer e <http://seamounts.sdsc.edu/>).

Verifica-se que o core C foi colhido numa planície abissal entre montanhas submarinas, enquanto os cores D e E foram colhidos nas vertentes do monte submarino *Great Meteor*, respetivamente nas vertentes NNW (nor-noroeste) e SE (Sudeste).

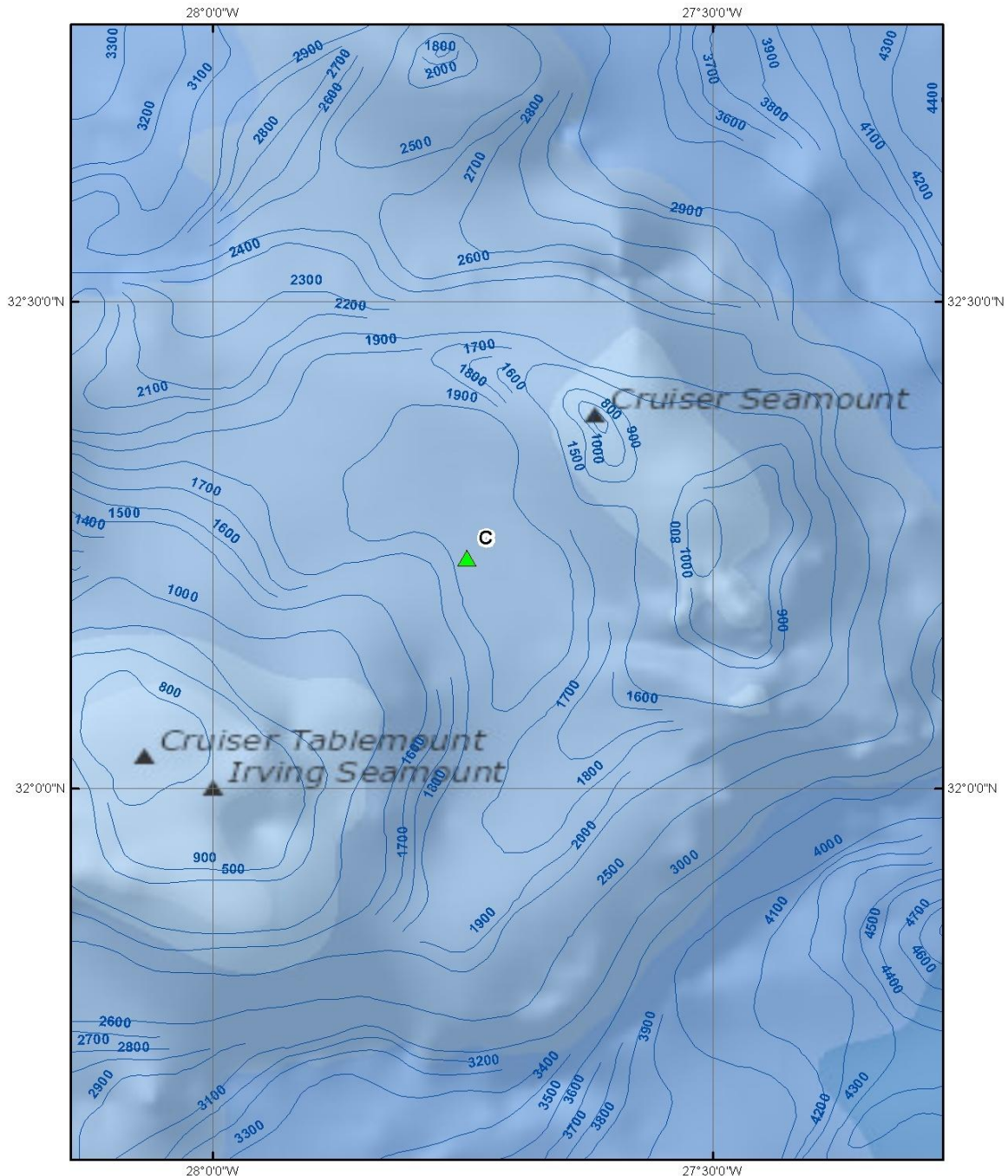


Figura 26. Localização das estações de amostragem do core C (triângulo verde) em 2D (http://services.arcgisonline.com/ArcGIS/rest/services/Ocean_Basemap/MapServer e <http://seamounts.sdsc.edu/>).

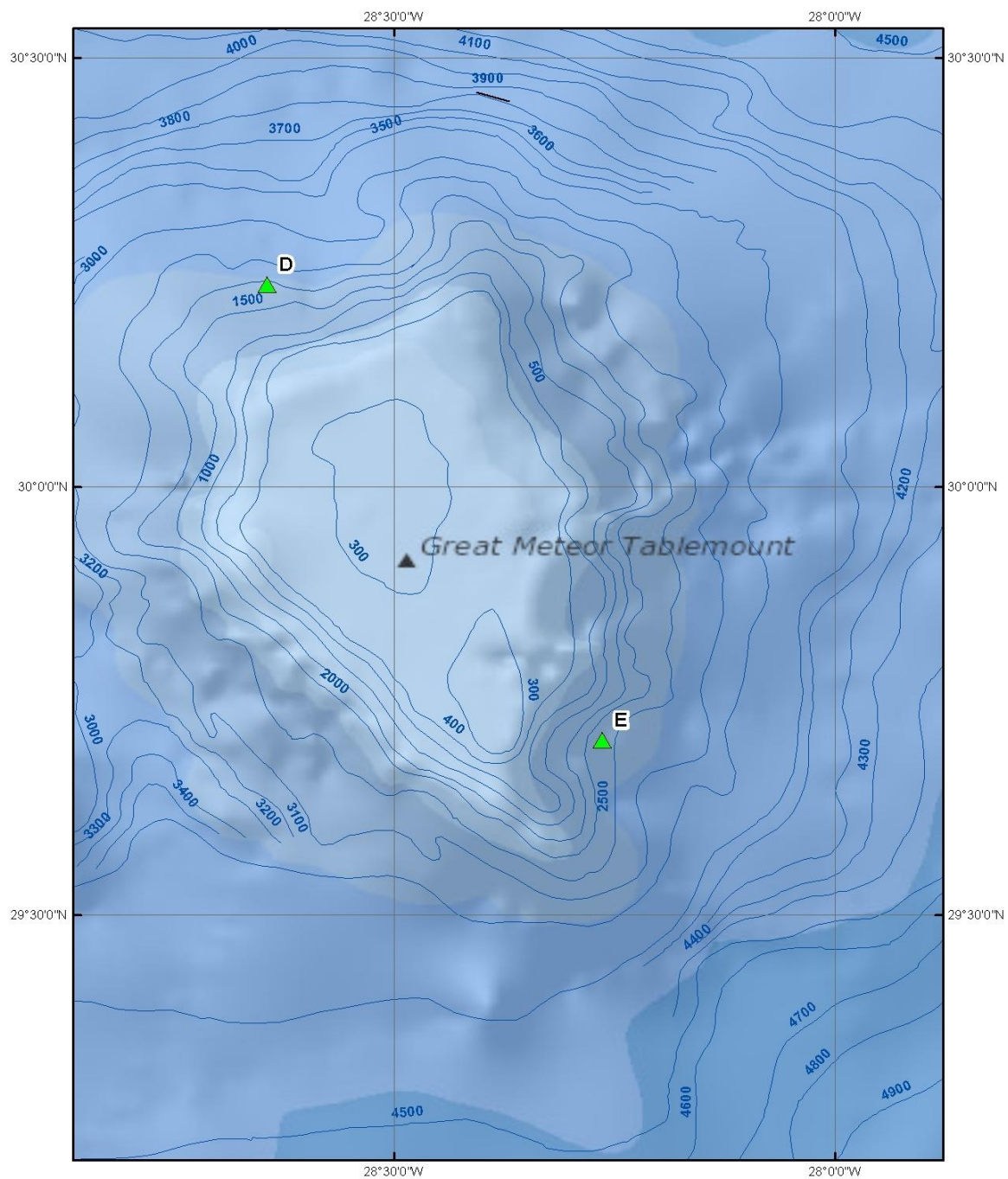


Figura 27. Localização das estações de amostragem dos cores D e E (triângulo verde) em 2D (http://services.arcgisonline.com/ArcGIS/rest/services/Ocean_Basemap/MapServer e <http://seamounts.sdsc.edu/>)

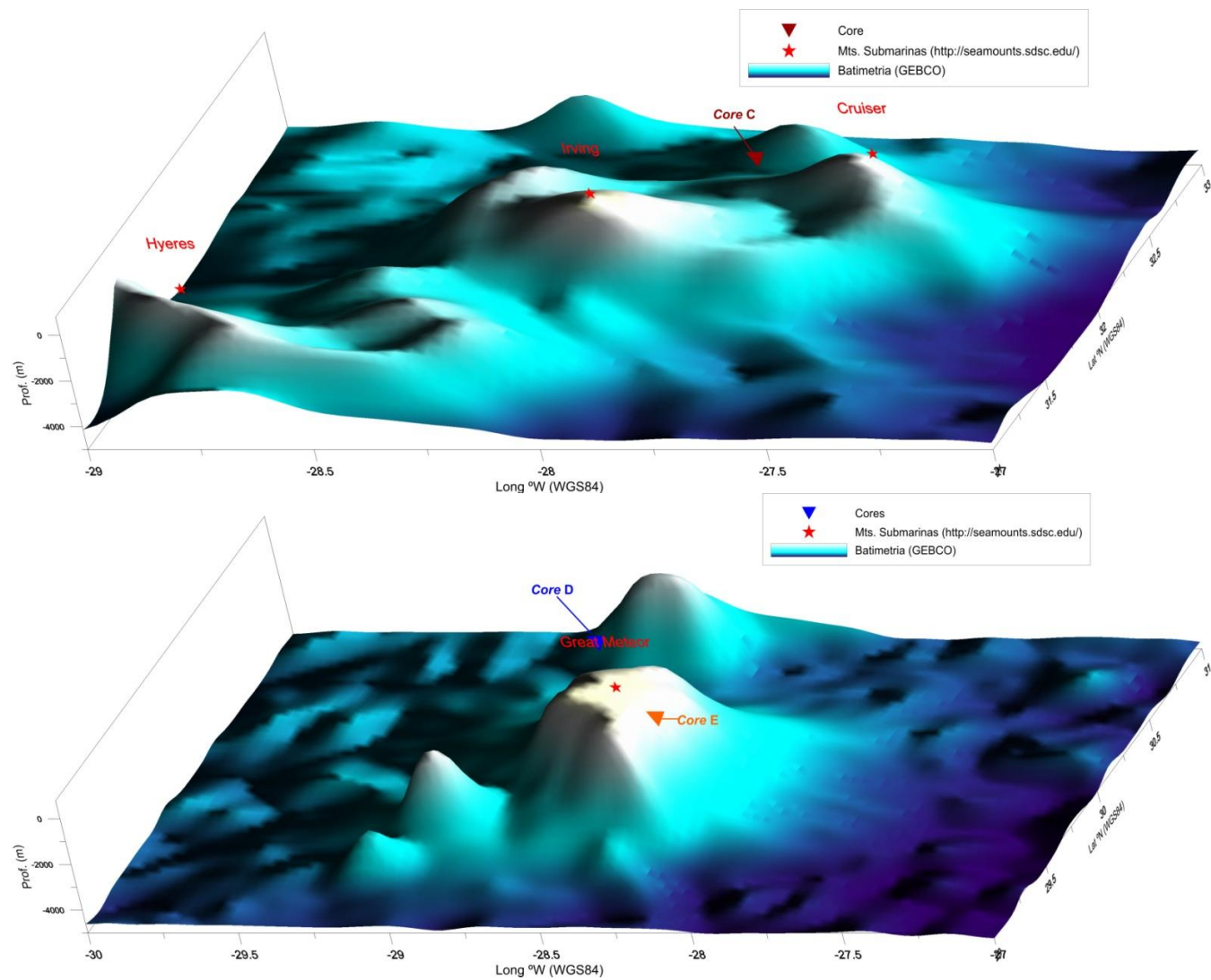


Figura 28. Localização das estações de amostragem dos cores C, D e E em 3D (http://services.arcgisonline.com/ArcGIS/rest/services/Ocean_Basemap/MapServer e <http://seamounts.sdsc.edu/>).

Na Figura 29 (a) e (b) apresentam-se aspetos das operações de amostragem com o *core*, designadamente a sua recolha no convés do navio após a colheita e a separação do tubo com o sedimento.

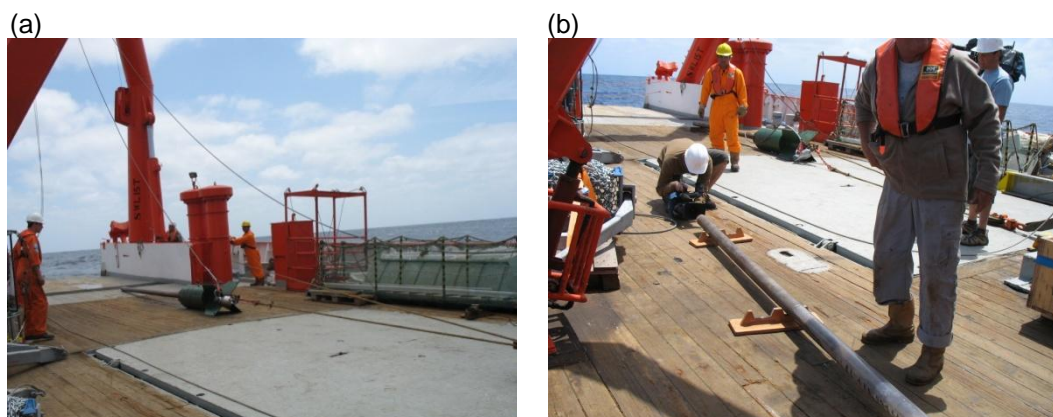


Figura 29. Recolha (a) e separação (b) do *core* gravítico de sedimentos.

3.2.1.2. Tratamento das amostras em laboratório

No âmbito deste trabalho, o *core* gravítico recolheu amostras de sedimento com uma dimensão vertical entre 225 e 328 cm, dimensões que correspondem ao enterramento do *corer* no leito do mar. Cada *core* foi seccionado em três partes resultando cada parte em secções cilíndricas com cerca de 1 m, para mais fácil manuseamento e acondicionamento (Figura 30 (a) e (b)). Em seguida, cada secção foi cortada ao meio (meia-secção), sendo uma preservada por congelação a -18°C e a outra imediatamente amostrada para caracterização (Figura 30 (c) e (d)). Cada meia-secção foi devidamente identificada por referência ao *core* (A a E) e à secção (1, 2, 3, a partir do leito).

Em cada meia-secção que não foi congelada foi efetuada uma amostragem em função da estratificação visível, da cor e da granulometria (Figura 30 (d), (e) e (f)). A posição vertical da colheita ao longo do *core*, correspondente à profundidade medida abaixo do leito do mar, foi determinada com leitura por fita métrica. As amostras destinadas à determinação de metais maioritários e minoritários, metalóide, carbono orgânico total e inorgânico, granulometria e datação com carbono 14, mineralogia da

fração fina foram homogeneizadas, identificadas com referência ao *core* (A a E) e à profundidade em cm a partir do leito do mar e congeladas a -18°C .



Figura 30. Seccionamento do *core* (a) e (b), *core* já seccionado pronto para ser cortado ao meio (c), medição (d) e colheita (e) e (f).

Apresenta-se na Tabela 27 o número de amostras selecionadas em cada *core*, o comprimento de cada uma e a altura da coluna de água em cada estação. Na Tabela 28 apresenta-se a identificação das amostras para cada *core*.

Na Figura 31 (a) e (b), apresentam-se imagens dos *cores* A e D prontos para inspeção e caracterização visual.

Tabela 27. Comprimento, número de amostras por *core* e altura da coluna de água.

	A	B	C	D	E
Comprimento (cm)	225	269	235	293	328
N.º de amostras	9	14	12	14	14
Altura da coluna de água (m)	2501	3557	1848	2898	2545

(a) Core A



b) Core D



Figura 31. Visualização dos *cores* A e D.

Tabela 28. Identificação das amostras em cada *core* e profundidade (cm) correspondente a cada amostra.

Core															Profundidade (cm)				
A	0-10	25-35	55-65	85-95	110-120	125-135	155-165	185-195	215-225										
B	0-10	20-25	44-48	68-74	88-91	112-116	142-148	154-159	174-179	190-194	201-205	209-217	240-246	263-269					
C	7-12	38-43	60-65	72-77	92-96	116-122	137-142	158-162	177-182	185-192	195-205	231-235							
D	12-16	35-40	59-65	82-87	107-110	115-119	140-144	157-161	179-183	204-208	221-227	249-253	271-277	290-293					
E	9-14	19-24	34-38	57-65	72-78	93-99	112-118	136-141	158-166	188-195	220-232	256-265	289-297	319-328					

3.2.2. Metodologias analíticas

As análises para a datação dos sedimentos foram efetuadas recorrendo a um laboratório internacional acreditado – Beta Analytic Inc., Miami, Flórida, USA.

As análises para a determinação de humidade, granulometria, carbono orgânico total, carbono inorgânico total, carbonato de cálcio, observação à lupa da fração areia, mineralogia da fração < 63 µm, digestões dos sedimentos e quantificação dos metais Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Zn e As foram efetuadas nos laboratórios do Instituto Hidrográfico.

Os minerais pesados da fração areia no *core* A foram analisados no Museu Nacional de História Natural e da Ciência da Universidade de Lisboa.

A quantificação dos metais Hg, Ba, Be, Co, Sr, V, K, Mg, Na, P, Ca, Si e das terras raras foram efetuadas na Universidade de Aveiro.

3.2.2.1. Tratamento das amostras de sedimento

As amostras de sedimento foram crivadas manualmente via húmida usando peneiros manuais de malha de nylon com crivos de 2 mm, seguido de crivo de 63 µm. As amostras foram em seguida homogeneizadas, liofilizadas (Liofilizador Labcongo LypH Lock 1L) e moídas em moinho de ágata (Moinho Fritsch Pulverizette).

3.2.2.2. Datação dos sedimentos

A datação foi efetuada para cada *core* em duas fases. Na primeira fase pretendeu-se uma informação geral, com o propósito de definir numa segunda fase um conjunto de níveis que por um lado minimizasse o número de datações, face aos recursos financeiros disponíveis, e, por outro lado, permitisse estabelecer uma amostragem otimizada para a

datação, tendo em conta as amostras disponíveis para análise e a técnica empregue, neste caso limitada a um máximo de 43 500 anos BP (*Before Present*).

Assim, foi efetuada em primeiro lugar a datação do *core* D aos 3 cm, 150 cm e 300 cm. Em função dos resultados obtidos, respetivamente $4\,540 \pm 30$ anos BP, $> 43\,500$ anos BP e $> 43\,500$ anos BP, verificou-se não ter sido possível estabelecer uma taxa de sedimentação média estimada, em virtude de só na primeira amostra (a 3 cm) ter sido possível estabelecer uma idade aproximada. Não existindo outros dados, e verificando-se que a taxa de sedimentação média obtida com a primeira amostra, $0,000622 \text{ cm ano}^{-1}$, corresponde em ordem de grandeza a determinações efetuadas noutros estudos (Brandes, 2011), foram os restantes *cores* (A, B, C e E) amostrados para datação extrapolando-se aquela taxa média e utilizando ainda um critério de proximidade da estação às ilhas, tendo resultado os níveis indicados na Tabela 29.

No que respeita ao *core* A, por se encontrar próximo das ilhas do arquipélago dos Açores, foi mantido o critério de abarcar com três amostras toda a profundidade do *corer*. No que respeita aos *cores* B, C e E, foram datadas as amostras disponíveis com maior probabilidade de se encontrarem dentro do limite de quantificação da idade, ou seja 43 500 anos BP.

Tabela 29. Amostras enviadas para datação por *core* e profundidade (cm) correspondente a cada local.

	A	B	C	D	E
Profundidade abaixo do leito do mar (cm)	4 112 224	9 22	9 40	3 150 300	12 22 36

A datação foi efetuada num espectrómetro de massa seguindo os procedimentos de rotina do laboratório *Beta Analytic Inc.*, acreditado com base na norma ISO-17 025.

3.2.2.3. Humidade

Para determinação da humidade dos sedimentos, cerca de 1 g de amostra foi seca até massa constante (cerca de 20 horas) numa estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$. A diferença em massa, antes e após o processo de secagem, foi utilizada para calcular o teor em humidade, sendo os resultados expressos em percentagem. O procedimento seguiu a norma interna do IH (NT.LB. 28 v01 2009) elaborada de acordo com a norma NP EN 12 880: 2000.

3.2.2.4. Granulometria

A análise granulométrica inicia-se pela homogeneização e destruição da matéria orgânica, sendo a amostra submetida a um ataque com peróxido de hidrogénio. Em seguida procede-se à separação a húmido de uma porção representativa de cada amostra utilizando um peneiro de 500 µm. De acordo com a norma do IH (NT.LB.22 v01 2009) a fração retida no peneiro superior a 500 µm é seca em estufa a 105±5°C e peneirada para separação em classes granulométricas diferenciadas.

A fração inferior a 500 µm é igualmente seca, pesada e posteriormente analisada num sedimentógrafo laser Malvern Mastersizer 2000, seguindo a norma do IH (NT.LB.23 v02 2010). Este procedimento consiste na medição da distribuição das dimensões das partículas do sedimento, disperso num meio líquido, recorrendo ao fenómeno da dispersão de um feixe laser incidente. Da interação entre o feixe laser incidente e as partículas resulta um padrão de dispersão que se caracteriza por variações de intensidade, resultantes do ângulo de desvio, o qual é medido através de um detetor multi-elementos.

A classificação das amostras foi efetuada utilizando a escala granulométrica logarítmica Wentworth (1922) e a classificação textural de Shepard (1954), usando como base o diagrama triangular.

Segundo a escala granulométrica logarítmica de Wentworth (1922) as classes são divididas em função do valor de Φ (phi) segundo a equação 1:

$$\Phi = -\log_2 \frac{D}{D_0} \quad (1)$$

sendo D o diâmetro da partícula (em mm) e $D_0 = 1$ mm.

Para cada uma das amostras de sedimento foi construída a respetiva curva granulométrica de frequência individual (%) em função do diâmetro (phi). Para cada amostra são calculados os parâmetros estatísticos média, desvio padrão, assimetria e moda. O parâmetro assimetria está relacionado com o desvio da curva granulométrica à normalidade. A moda corresponde ao diâmetro mais comum numa determinada distribuição granulométrica.

Para observar o nível de calibração (seleção) do sedimento foi utilizada a escala descritiva de Folk and Ward (1957), onde é possível efetuar uma distribuição entre sedimentos “muito bem calibrado” até “extremamente mal calibrado”.

Os métodos de análise seguiram as normas internas do IH (NT.LB.22 v01 2009 e NT.LB.23 v02 2010) elaboradas de acordo com as normas NP EN 933-1 2002, NP EN 932-2 2002 e ISO 13 320:2009.

3.2.2.5. Carbono orgânico total, carbono inorgânico total, carbonato de cálcio

A quantificação do carbono orgânico total (COT) é efetuada pela diferença entre o carbono total (CT) e o carbono inorgânico total (CIT).

A determinação do CT baseia-se na medição do dióxido de carbono produzido na combustão e catalisação complementar do carbono total presente na amostra. A reação de oxidação tem dois estágios, o primeiro ocorre num forno elíptico a 1000°C, no qual circula o gás comburente e de arraste constituído por oxigénio puro e em que os produtos da reação (CO₂ e CO) são transportados para o segundo estágio, o qual ocorre num catalisador de óxido de cobre (CuO) a 850°C.

A determinação do CIT baseia-se na medição do dióxido de carbono produzido na reação da fração de carbonato, sob a forma de CaCO₃, com o ácido orto-fosfórico. Esta reação ocorre num vaso incluído num circuito contendo um gás de arraste, constituído por oxigénio, o qual transporta o CO₂ produzido para o detetor.

Ambas as deteções do CT e CIT foram efetuadas por espectrometria de absorção de infravermelhos não dispersiva, num espectrómetro de infravermelhos STRÖHLEIN Cmat 5500.

O valor obtido de CIT pode ser relatado em teor de CaCO₃, aplicando o fator multiplicativo de 8,33 (equação 2):

$$CaCO_3(\%) = CIT \times \left(\frac{100}{12}\right) \quad (2)$$

O método de análise seguiu as normas internas do IH (NT.LB.26 v00.03 2010 e NT.LB.29 v00.03 2010) elaboradas de acordo com a da norma NP EN 13 137 2001.

3.2.2.6. Observação à lupa da fração de areia

Foi efetuada uma observação genérica da fração areia ($\geq 63 \mu\text{m}$) para os cores B, C, D e E, numa lupa binocular (Leika MZ 16F) com ampliação máxima de 115 vezes. Para o core A também foi efetuada uma observação genérica da fração areia ($\geq 63 \mu\text{m}$)

correspondente à fração leve (densidade inferior a $2,82 \text{ g cm}^{-3}$), previamente descarbonatada.

3.2.2.7. Identificação dos minerais pesados presentes na fração de areia

Esta análise só foi realizada no *core* A, após se ter verificado, por análise microscópica, que nos *cores* B, C, D e E não existiam minerais pesados na fração areia. Os minerais pesados apresentam de um modo geral densidades superiores a $2,80 \text{ g cm}^{-3}$ e maior variabilidade mineralógica.

O método utilizado para a análise granulométrica da fração de areia foi a peneiração seguida de descarbonatação, separação mineralógica por densidades, preparações microscópicas e identificação e contagem.

Para realizar a peneiração, as amostras foram crivadas, por via húmida, utilizando um crivo $63 \mu\text{m}$ para eliminar a fração silto-argilosa. A fração $\geq 63 \mu\text{m}$ foi colocada na estufa a 100°C e posteriormente foi crivada, por via seca, para separar as várias frações de areia: areia média ($500\text{-}250 \mu\text{m}$); areia fina ($250\text{-}125 \mu\text{m}$); e areia muito fina ($125\text{-}63 \mu\text{m}$).

A fração carbonatada das amostras deve ser eliminada, pelo que cada uma das frações a analisar foi descarbonatada com ácido clorídrico a 10%. A quantidade de amostra utilizada foi de 10-15 g. Após a reação estar completa (≈ 24 horas) as amostras foram lavadas com água destilada, secas a 100°C e pesadas. A diferença de peso antes e após a descarbonatação permitiu estabelecer o peso relativo da fração carbonatada.

A separação mineralógica por densidades foi efetuada utilizando o politungstato de sódio com densidade de $2,82 \text{ g cm}^{-3}$ e ampolas de decantação. Após esta operação recuperou-se a fração pesada contendo os minerais pesados e secou-se na estufa.

As preparações microscópicas elaboradas foram do tipo permanente recorrendo ao bálsamo do Canadá (índice de refração $n=1,54$) como meio ótico e aglutinante.

A análise dos minerais pesados foi efetuada fazendo a identificação e contagem das espécies transparentes ao microscópio petrográfico (polarizante de luz transmitida) (Leica DMLP). A contagem foi efetuada utilizando o método da linha, que consiste em contar e identificar todos os minerais que intersetaram a parte graduada do fio E-W do retículo ao longo das fiadas paralelas. Foram contados uma média de 650 minerais por

cada lâmina, tendo sido efetuadas 36 lâminas. O procedimento utilizado foi o de *ribbon counting* (Casalho, 2000; Galehouse, 1971 in Mange and Maurer, 1992).

3.2.2.8. Mineralogia da fração granulométrica <63 µm

Para proceder ao estudo da composição da fração < 63 µm (amostra não orientada), retirou-se do material seco e desagregado, por leve moagem em almofariz de ágata, uma porção de cerca de 1 g. Esta toma foi montada com o mínimo de compressão na cavidade do porta-amostras padrão de aço-inox, de base móvel, evitando conferir ao material qualquer orientação cristalina preferencial. Para obtenção dos difractogramas utilizou-se o difractómetro Philips Panalytical X'PERT, usando uma ampola de difração de RX com anticátodo de Cu (radiação K α Cu, 40 mA, 45 kV). O tempo de varrimento foi de 1 s no intervalo de 0,02° “2 θ ” (ângulo de difração).

Nesta fração efetuaram-se registos difractométricos entre 2° e 60° “2 θ ”, para obtenção de resultados qualitativos e semi-quantitativos. Para a análise da variação espacial das presenças relativas dos minerais principais desta fração - quartzo, plagioclase, magnetite, calcite e aragonite - determinaram-se as áreas das respetivas reflexões mais características, com a adequada correção dos fundos, considerando-se um fundo de altura média pré-determinada utilizando o programa X'Pert HighScore da Panalytical (versão 1.0f). Estas áreas foram corrigidas tendo em conta os poderes refletor dos minerais identificados, para os quais foram considerados os valores apresentados na Tabela 30 (Rocha, 1993). Para a semi-quantificação foram seguidos os critérios recomendados por Rocha (1993), Schultz (1964) e Thorez (1976).

Tabela 30. Poder refletor para cada mineral identificado e espaçamento interbasal (d) (adaptado Rocha, 1993).

Mineral	d (Å)	Poder refletor
Quartzo	3,34	2
Plagioclase	3,18	1
Calcite	3,03	1
Pirite	3,12	1
Ilite	10	0,5
Magnetite	2,52	1

O poder refletor depende do ângulo de incidência que está diretamente relacionado com a lei de Bragg dada pela equação 3

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

sendo n um número inteiro, λ o comprimento de onda, d a distância entre planos atômicos e θ o ângulo de incidência.

Para confirmação da mineralogia foram efetuadas lâminas da fração $< 63 \mu\text{m}$ para as amostras do *core* B (263-269 cm), do *core* C (60-65 cm) e do *core* D (59-65 cm) e observadas no microscópio petrográfico (Leica DMLP) utilizando objetivas de 250x e 625x. A observação foi efetuada em nicóis cruzados.

3.2.2.9. Quantificação de mercúrio total

O Hg foi determinado por espectrometria de absorção atômica com decomposição térmica da amostra (LECO AMA 254) de acordo com Costley et al. (2000). Este método é baseado na decomposição térmica da amostra e recolha dos vapores de mercúrio numa amálgama de ouro. A amostra é primeiro seca a 120°C antes da combustão a $680\text{-}700^\circ\text{C}$ numa atmosfera de oxigénio. O vapor de mercúrio é recolhido numa amálgama de ouro e após um tempo pré-definido (45 s) a amálgama de ouro é aquecida a 900°C . O mercúrio libertado é transportado para uma cuvete aquecida (120°C) e analisado com um detetor – díodo de silicone UV. As condições operacionais utilizadas incluem um tempo de secagem de 10 segundos, um tempo de decomposição de 150 segundos e um tempo de espera de 45 segundos. A quantidade de amostra utilizada varia de 50 a 500 mg.

3.2.2.10. Determinação de outros metais

i) Digestão dos sedimentos

No presente estudo foram aplicados cinco métodos de digestão que se identificam na Tabela 31. Estes métodos diferem na força dos ácidos utilizados e no correspondente impacto na matriz do sedimento.

O método identificado como I segue a norma interna do IH (NT.LB.06 v.01 2009) de acordo com a norma ISO 14 869-1 2001, EPA 3052, 1996, Loring and Rantala (1990, 1992) e os documentos guia de monitorização de sedimentos da OSPAR, 2002, caracterizando-se pela elevada força dos ácidos utilizados e por atacar mais profundamente a matriz do sedimento.

O método identificado como II segue a norma interna do IH (NT.LB.25 v.00 2007) e é um procedimento adaptado de EPA 3051, 1996. Trata-se dum método muito usado em estudos de natureza ambiental e considera que os metais residentes na matriz do sedimento são de origem natural, enquanto os que envolvem a sua superfície são de

origem antropogénica. Utiliza ácidos cuja força é inferior aos do método I, não tendo como propósito atacar a matriz do sedimento.

O método identificado como III utiliza ácido clorídrico diluído, portanto mais fraco que o método II e é mais simples, mais seguro e restringe o seu ataque aos metais que se encontram mais fracamente agarrados, permite identificar anomalias antropogénicas e é o que melhor se correlaciona com a fração biodisponível (Snape et al., 2004).

O método identificado como IV destinou-se à determinação do silício e o método identificado como V destinou-se à determinação das terras raras, sendo ambos procedimentos adaptados de EPA 3052, 1996.

Apresentam-se e sistematizam-se na Tabela 32 os métodos, os ácidos, as quantidades empregues e as amostras analisadas.

Tabela 31. Métodos de digestão efetuados às amostras de sedimento, quantidades de ácido utilizadas e fração granulométrica analisada.

Método	Ácido	Quantidade	Fração analisada
I	1:3 HNO ₃ : HCl V/V	6 mL	Fração total (< 2 mm) Fração fina (< 63 µm)
	HF	2 mL	
	(H ₃ BO ₃)	0,5 g	
II	HNO ₃	10 mL	Fração total (< 2 mm) Fração fina (< 63 µm)
III	HCl 1 mol L ⁻¹	20 mL	Fração total (< 2 mm)
IV	HNO ₃	3 mL	Fração total (< 2 mm)
	HF	6 mL	
V	HNO ₃	1 mL	Fração total (< 2 mm)
	HF	2 mL	

Água-régia - 1:3 HNO₃: HCl volume/volume (V/V), ácido fluorídrico (HF) a 40%; ácido bórico (H₃BO₃), ácido nítrico (HNO₃) a 65%, ácido clorídrico (HCl) a 30%.

No método I foram pesadas alíquotas de 0,45 a 0,55 g e foram colocadas em vasos de teflon com uma mistura de 2 mL de HF e 6 mL de água-régia. As alíquotas foram digeridas usando um micro-ondas (ETHOS PLUS) e um programa em três passos: 5 minutos a 10°C e 250 W; 10 minutos a 180°C e 800 W; e 20 minutos a 180°C e 800 W. Após a digestão, cada solução foi neutralizada com ácido bórico e diluída para 50 mL com água ultrapura.

No método II foram pesadas alíquotas de 0,45 a 0,55 g e foram colocadas em bombas de teflon com 10 mL de HNO₃. Foi efetuado o mesmo programa no micro-ondas descrito para o método I. Após a digestão, as soluções foram diluídas para 50 mL com água ultrapura.

No método III foram pesadas alíquotas de 1 g e foram colocadas em tubos de polipropileno, com tampa de rosca, e adicionados 20 mL de uma solução de HCl 1 mol L⁻¹. As alíquotas ficaram em agitação, num agitador orbital Heidolph Rotamax 120, a 300 rpm durante 4 horas à temperatura ambiente. Após a agitação, as alíquotas foram filtradas, por filtros de policarbonato MSI de 47 mm de diâmetro e 0,4 µm de poro, de acordo com o procedimento referido em Snape et al, 2004.

No método IV foram pesadas alíquotas de 0,1 g de sedimento e foram colocadas em vasos de teflon com 3 mL de HNO₃ e 6 mL de HF. Foi efetuado o mesmo programa no micro-ondas descrito para a digestão I e II. Após a digestão, as soluções foram diluídas para 100 mL com água ultrapura.

No método V foram pesadas alíquotas de 0,1 g de sedimento e foram colocadas em vasos de teflon com uma mistura de 1 mL de HNO₃ e 3 mL de HF. A mistura foi levada à secura numa placa de aquecimento Thermolyne Cimarec3, adicionadas novamente as mesmas quantidades de ácidos e levada novamente à secura. Após a digestão, foi adicionado 1 mL de HNO₃ e as soluções foram diluídas para 50 mL, de modo a que a solução final ficasse a 2% em HNO₃.

ii) Quantificação de elementos maioritários e minoritários

Os metais Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb e Zn foram quantificados por espectroscopia de absorção atômica (EAA) num espectrómetro Solaar – Thermo Elemental, equipado com um queimador de 5 cm de percurso ótico, lâmpadas de cátodo oco e com chama de ar/acetileno para todos os metais, com exceção do Cr e Al cuja chama é de protóxido de azoto/acetileno. O As foi quantificado por espectrometria de absorção atômica com gerador de hidretos. A quantificação dos metais foi efetuada de acordo com as normas interna do IH (NT.LB.07 v.03 2009; NT.LB.10v.02 2009; NT.LB.11 v.03 2011; NT.LB.12 v.00 2008; NT.LB.13 v.00 2008; NT.LB.14 v.00 2008; NT.LB.15 v.00 2008; NT.LB.16 v.03 2010; NT.LB.17 v.00 2008) que estão de acordo com a norma ISO 11 047:1998. O As foi quantificado seguindo a norma interna do IH (NT.LB. 57 v.00 2009).

Na preparação de todas as soluções foi sempre utilizada água ultrapura (resistividade ≥ a 18,0 MΩcm⁻¹). As soluções padrão de calibração foram preparadas a partir de soluções comerciais de 1000 mg L⁻¹ (Merck ou Panreac).

Os metais Ba, Be, Co, Sr, V, K, Mg, Na, P e Ca foram determinados por espectrometria de massa de plasma com acoplamento por indução (ICP-MS) (*Thermo X-Series quadrupole*) equipado com um nebulizador Burgener ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$), cones de níquel e uma bomba peristáltica para a introdução da amostra. As condições instrumentais e operacionais incluem a utilização de ^{115}In como padrão interno e a otimização da razão CeO^+/Ce^+ a menos que 2%.

O Si e as terras raras cério (Ce), disprósio (Dy), érbio (Er), európio (Eu), gadolínio (Gd), hólmio (Ho), lantânio (La), lutécio (Lu), neodímio (Nd), praseodímio (Pr), samário (Sm) e itérbio (Yb) foram determinados por espectrometria de emissão ótica de plasma por indução (ICP-OES) (Horiba Jobin Yvon, modelo Activa M), equipado com um nebulizador Mira Nist (20 mL min^{-1}), fluxo do gás de plasma de 12 mL min^{-1} e de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ para fluxo de *sheat* de gás.

Tendo as amostras sido digeridas através dos cinco métodos indicados na secção anterior, discrimina-se na Tabela 32 quais os metais quantificados para cada método (I, II, III, IV e V) e fração granulométrica usada (fração total < 2 mm - **T** e fração fina < $63\mu\text{m}$ - **F**).

Tabela 32. Metais quantificados pelos métodos de digestão I, II, III, IV e V.

	I		II		III			I	IV		V
	T	F	T	F	T	F		T	T		T
Al	X	X	X		X		Ba	X		Ce	X
As	X	X		X	X		Be	X		Dy	X
Cd			X	X	X		Co	X		Er	X
Cr	X	X		X	X		Sr	X		Eu	X
Cu	X	X	X	X	X		V	X		Gd	X
Fe	X	X	X		X		K	X		Ho	X
Li	X	X					Mg	X		La	X
Mn	X	X		X	X		Na	X		Lu	X
Ni			X	X	X		P	X		Nd	X
Pb			X	X	X		Ca	X		Pr	X
Zn	X	X	X	X	X		Si		X	Sm	X
										Yb	X

T - fração total < 2 mm e F - fração fina < $63\mu\text{m}$.

A Figura 32 sumariza o processamento adotado para analisar as amostras de sedimento e o número de análises efetuadas.

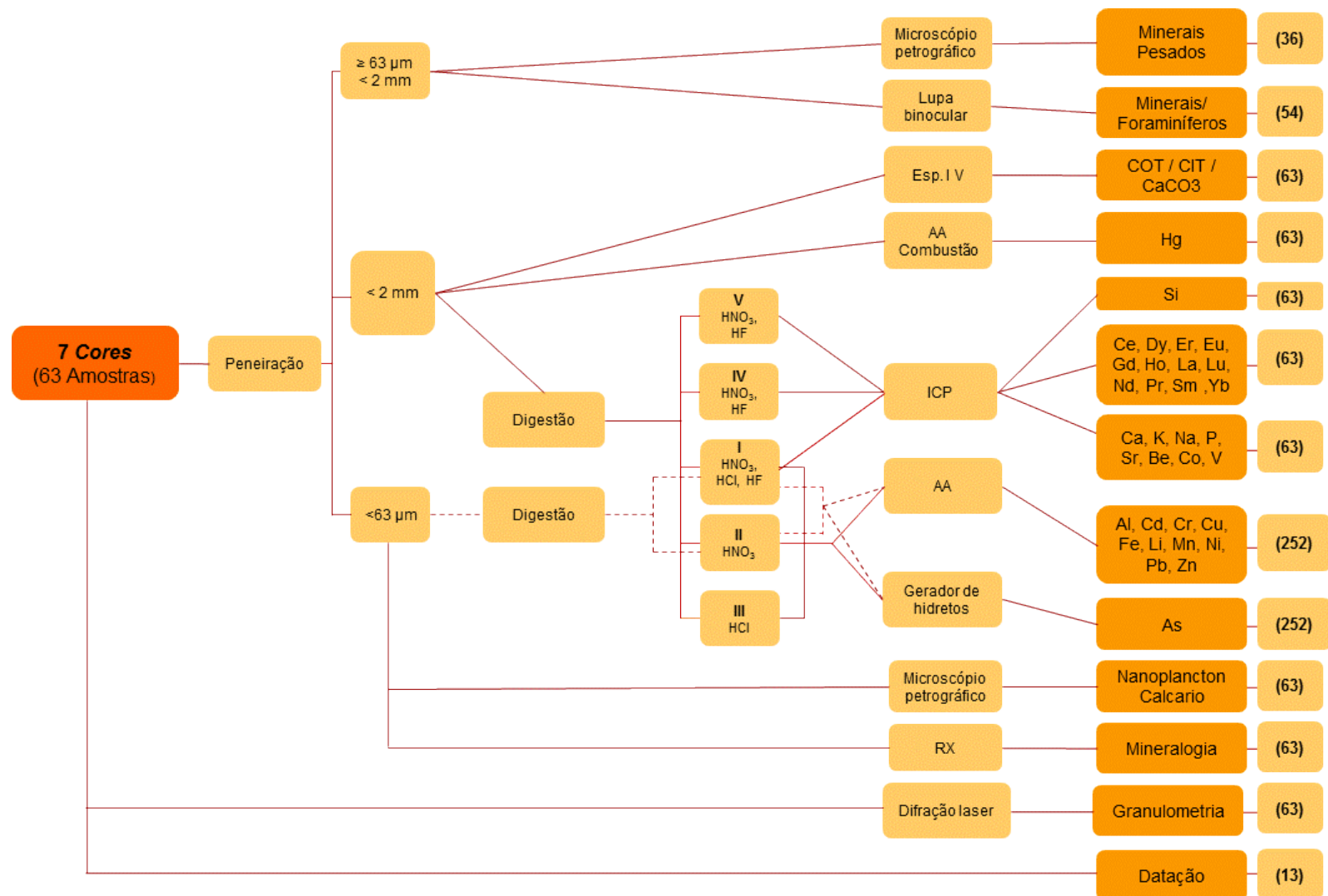


Figura 32. Diagrama de fluxo com os diferentes passos desde a preparação da amostra até à análise dos sedimentos e número de análises efetuadas. (— percurso da fração <2 mm; - - - percurso da fração <63 μm).

3.2.3. Controlo de qualidade dos resultados

Os ensaios de determinação dos metais Cu, Zn, Mn, e Fe, de humidade, de granulometria, de COT, CIT e carbonato de cálcio estão acreditados no IH de acordo com a norma NP EN ISO/IEC–17 025:2005. Os ensaios de determinação dos restantes metais efetuados no IH estão validados.

A validação dos diferentes métodos de ensaio foi efetuada de acordo com normas nacionais e internacionais referidas em 2.2.3. Nas Tabelas 33 a 36 apresentam-se as gamas de concentração de trabalho e os limites de quantificação dos metais analisados, respetivamente, por espectrometria de absorção atómica (EAA), por combustão, por ICP-MS e por ICP-OES. De acordo com o controlo de qualidade são efetuados brancos de digestão que contêm todos os reagentes utilizados na digestão exceto o metal que se pretende quantificar.

A reta de calibração é efetuada com padrões de calibração e o controlo da reta de calibração é feito com padrões de controlo. Os padrões utilizados na preparação das soluções de calibração e os utilizados na preparação das soluções de controlo são de marca diferente (Merck ou Panreac) ou quando tal não é possível de lote diferente.

Tabela 33. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para os metais analisados por espectrometria de absorção atómica.

	Gama de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de quantificação (mg kg^{-1})
Al	0,5 – 20	50
As	0,00050 – 0,008	0,050
Cd	0,002 – 0,15	0,2
Cu	0,05 – 1,0	5
Cr	0,02 – 1,0	2
Fe	0,05 – 1,0 0,90 – 3,0	0,5
Li	0,05 – 0,50	0,5
Mn	0,05 – 1,0	5
Ni	0,02 – 1,0	2
Pb	0,02 – 2,0	2
Zn	0,02 – 0,40 0,30 – 0,90	2

Tabela 34. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para o mercúrio analisado por absorção atômica.

	Gama de trabalho ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Limite de quantificação ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Hg	0,1 - 100	0,1

Tabela 35. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para os metais analisados por ICP-MS.

	Gama de trabalho (mg L^{-1})	Limite de quantificação (mg kg^{-1})
Ba	0,004 – 0,3	0,40
Be	0,004 – 0,3	0,40
Ca	0,4 – 30	40
Co	0,004 – 0,3	0,4
K	0,4 – 30	40
Mg	0,4 – 30	40
Na	0,4 – 30	40
P	0,085 – 4,7	10
Sr	0,004 – 0,3	0,40
V	0,004 – 0,3	0,40

Tabela 36. Gamas de concentração de trabalho e limites de quantificação para os metais analisados por ICP-EOS.

	Gama de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de quantificação (mg kg^{-1})
Si	1 - 200	200
Ce	10 - 300	5
Dy	10 - 300	5
Er	4 - 300	2
Eu	4 - 300	2
Gd	4 - 300	2
Ho	4 - 300	2
La	4 - 300	2
Lu	4 - 300	2
Nd	10 - 300	5
Pr	4 - 300	2
Sm	4 - 300	2
Yb	4 - 300	2

De acordo com o controle de qualidade associado a cada parâmetro são efetuados duplicados de análise em 10% das amostras. Sempre que o critério de aceitação para os duplicados não é cumprido, os ensaios associados a esses duplicados são repetidos. Apresentam-se na Tabela 37 os critérios de aceitação de duplicados para os metais e

como exemplo na Figura 33 uma carta de aceitação de duplicados para o Cu e que contempla o período em que foram efetuados os ensaios do presente estudo.

Tabela 37. Critérios de duplicados para os metais Cu, Zn, Fe, Mn e Hg.

Metal	Critério de duplicados (% relativa)
Cu	14%
Zn	13%
Fe	16%
Mn	18%
Hg	20%

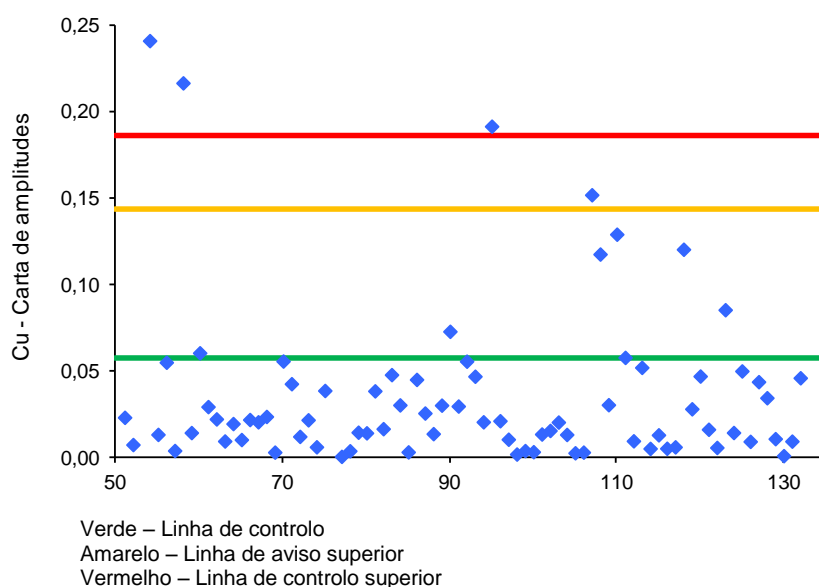


Figura 33. Carta de aceitação de duplicados para o metal Cu.

Verifica-se que a carta de aceitação de duplicados apresenta a maioria dos valores inferiores à linha de controlo. Apenas três valores estão superiores à linha de controlo superior.

Para os restantes metais os critérios de aceitação de duplicados correspondem a 20% de diferença relativa entre duplicados, tendo-se verificado para as amostras analisadas no presente estudo, que essa diferença foi sempre inferior a 20%.

A incerteza dos métodos de determinação de metais foi estimada com base em duas componentes: a componente de precisão obtida a partir dos resultados de duplicados de amostras ou padrões de controlo (aplicando-se o caso mais desfavorável) e a componente da exatidão obtida a partir da participação em ensaios interlaboratoriais

de acordo com as normas nacionais e internacionais referidas anteriormente. Apresenta-se na Tabela 38 a incerteza expandida para os metais Cu, Zn, Fe, Mn e Hg.

Tabela 38. Incerteza expandida para os metais Cu, Zn, Fe, Mn e Hg.

Metais	Incerteza expandida (%)
Cu	8,9%
Zn	7,7%
Fe	10,2%
Mn	11%
Hg	12,5% ($\leq 5 \mu\text{g kg}^{-1}$) e 24% ($> 5 \mu\text{g kg}^{-1}$)

Relativamente aos elementos determinados por ICP-MS e ICP-OES, as retas de calibração são lidas no início do dia de trabalho juntamente com um material de referência certificado (MRC), o SRM 1643e (Simulated fresh water) do *National Institute Standards and Technology* e só são aceites quando o erro relativo associado é inferior a 10%. De vinte em vinte amostras são efetuadas recalibrações, as quais têm que obedecer ao critério já definido. Os critérios de aceitação de duplicados correspondem a 10% da diferença relativa entre duplicados, tendo-se verificado para as amostras analisadas que essa diferença foi sempre inferior a 10%. Os resultados obtidos em termos de erro relativo no presente estudo foram de 1,0% para o Ba, 4,0% para o Be, 3,6% para o Co, 9,9% para o Sr e 7,3% para o V.

Na Tabela 39 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de recuperação com os materiais de referência certificados MRC1646a (sedimento estuarino) do *National Institute Standards and Technology*, MRC75301 (sedimento marinho) do *China National Analysis Center for Iron and Steel* e WQB1 (sedimento do lago Ontário) do *National Water Research Institute*, os quais foram digeridos e quantificados no mesmo período em que foram efetuados os ensaios do presente estudo. A recuperação é calculada efetuando a razão entre o valor obtido e o valor do certificado para cada material de referência utilizado.

Apresenta-se na Figura 34 uma carta de aceitação para o material de referência certificado WQB-1 referente ao metal cobre ($n= 48$) e que contempla o período em que foram efetuados os ensaios do presente estudo.

Tabela 39. Ensaios de recuperação (%) para os metais analisados utilizando os materiais de referência MRC 1646a, 75301 e WQB1.

	MRC1646a (n=3)	MRC75301 (n=3)	WQB1 (n=2)
Al	96		115
As	112	115	94
Cr	85	86	109
Cu	97	99	92
Fe	91		105
Mn	98		105
Zn	84	98	102
Li	94		76
Cd	97		78
Pb			87
Ni	72		85
K	93		79
Na	110		119
P	115		107
Ca	75		79
Ba	89		81
Sr	114		
V	102		116

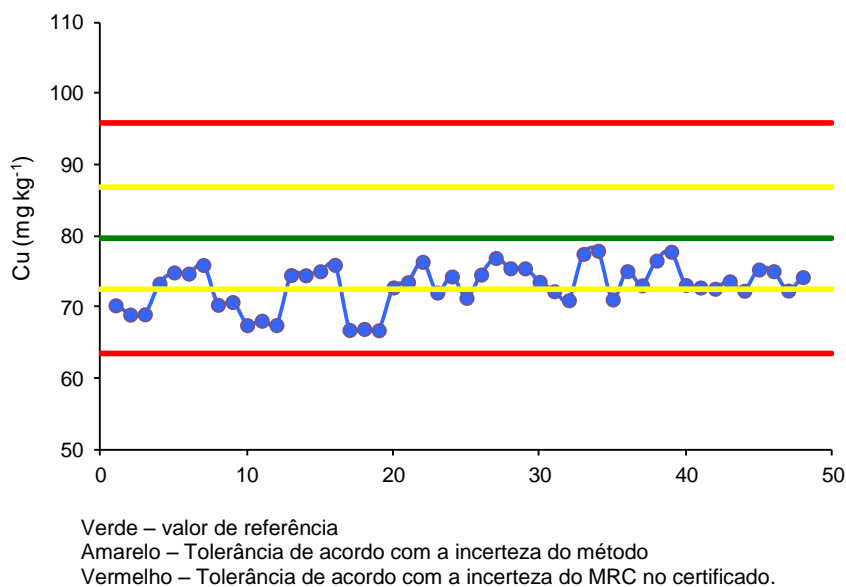


Figura 34. Carta de aceitação do MRC WQB-1 para o metal Cu.

Verifica-se que os resultados obtidos para o Cu utilizando o MRC WQB-1 estão sempre dentro das linhas de tolerância traçadas, de acordo com a incerteza do MRC no respectivo certificado.

Apresentam-se nas Figuras 35 e 36, respectivamente, uma carta de aceitação para um branco de digestão ($n=125$) e uma carta de aceitação para os ensaios de recuperação ($n=98$), ambas para o Cu e que contemplam o período em que foram efetuados os ensaios do presente estudo.

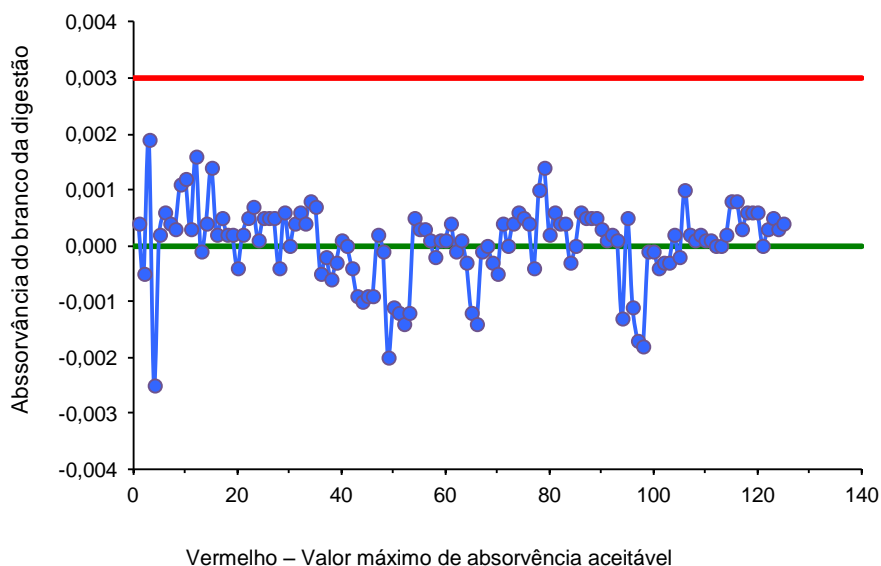


Figura 35. Carta de aceitação para o branco de digestão para o metal Cu.

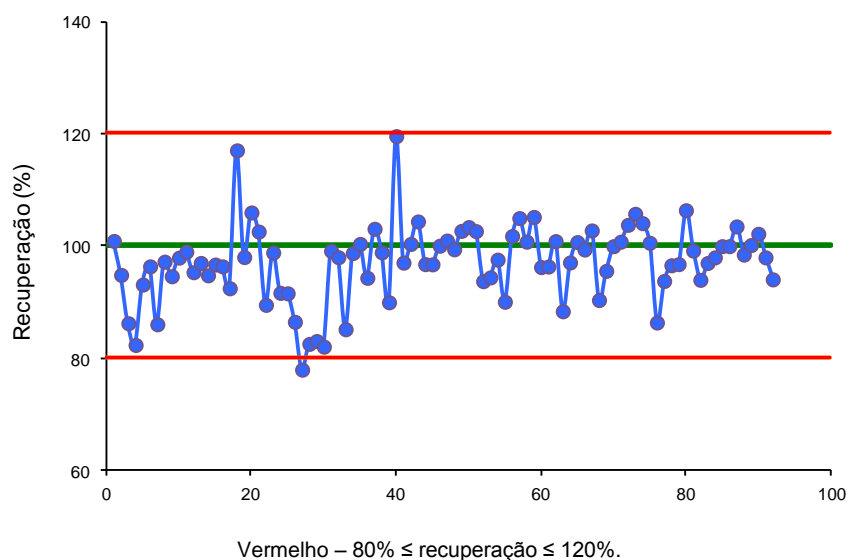


Figura 36. Carta de aceitação de ensaio de recuperação para o metal Cu.

Verifica-se que os brancos de digestão representados na carta de aceitação, assim como os ensaios de recuperação para o metal cobre estão dentro dos limites estabelecidos para cada um deles.

No âmbito do controlo de qualidade externo, o IH participou de forma consistente, desde 1993, no QUASIMEME (*Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe*). Relativamente ao Hg a UA participou no exercício interlaboratorial descrito em Pereira et al., 2008.

Na Figura 37 apresentam-se os valores de Z-score obtidos pelo IH para os metais e para o carbono orgânico total e que contemplam o período em que foram efetuados os ensaios do presente estudo (n a variar entre 22 e 24).

Relativamente aos elementos determinados por ICP-MS é rotina, a cada vinte amostras, ler um material correspondente a um exercício interlaboratorial já efetuado anteriormente. O erro relativo correspondente deve ser inferior a 10%. Foi sempre lido o material correspondente ao exercício da Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (Relacre) 2011 tendo-se obtido os resultados médios, expressos em termos de erro relativo, que se apresentam na Tabela 40.

Tabela 40. Erro relativo associado aos resultados obtidos para o ensaio Relacre 2011 para os metais analisados por ICP-MS.

Metal	Erro relativo (%)
Ba	0,9
Be	3,9
Ca	1,3
Co	1,8
K	4,2
Mg	0,3
Na	7,5
Sr	3,0
V	5,9
Si	6,3

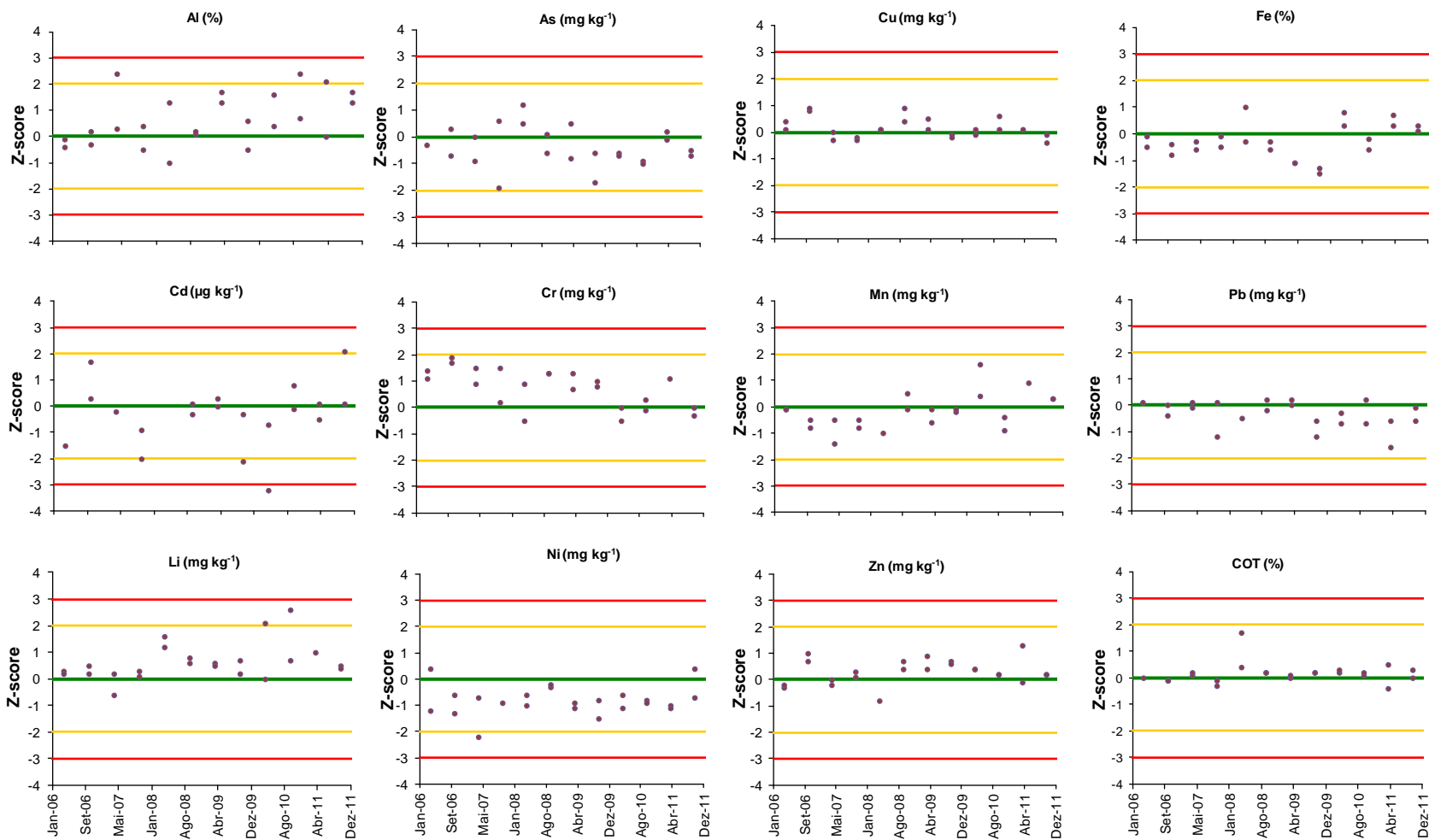


Figura 37. Desempenho do IH (Z-score) nos ensaios interlaboratoriais para os metais Al, As, Cd, Cr, Li, Ni, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn e carbono orgânico total.

Os resultados obtidos permitem concluir que a avaliação do desempenho do laboratório do IH é de um modo geral satisfatória para os metais e carbono orgânico total.

3.2.4. Análise estatística

A análise estatística aplicada aos resultados de metais compreendeu a determinação do valor médio, da mediana, do desvio padrão e dos respectivos máximos e mínimos. Foi ainda aplicada a análise de componentes principais (PCA) aos metais majoritários e minoritários. A análise estatística para a determinação do valor médio, da mediana, do desvio padrão e dos respectivos máximos e mínimos foram elaborados com a aplicação informática *Microsoft Office Excel 2007*.

Para a análise dos componentes principais utilizou-se o *STATISTICA* (versão 11.0). Foi aplicada a rotação ortogonal *Varimax* uma vez que minimiza o número de variáveis com elevado peso em cada componente e facilita a interpretação de resultados. Foram efetuadas matrizes diferenciadas para os cores A, B, C, D e E e para os cores B, C, D e E em conjunto. As projeções consideraram dois componentes principais 1 e 2 para os vetores dos pontos de amostragem de cada core e os vetores das variáveis metais. Para o core A foram efetuadas duas matrizes com diferentes metais. Na primeira matriz foram utilizados os metais Al, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Na, P e Zn e na segunda matriz os metais As, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Sr, V e Zn. Para as matrizes efetuadas individualmente para os cores B, C, D e E foram utilizados os metais Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Sr, V e Zn. Para a matriz efetuada com os cores B, C, D e E em conjunto foram utilizados os metais acima referidos.

Devido às concentrações de Cd (cores A a E), Be (cores B a E) e Co (core A) serem abaixo do limite de quantificação, estes não foram utilizados na análise estatística (PCA).

Foram utilizadas as aplicações informáticas *Golden Software Surfer* (versão 8) para a elaboração dos gráficos a três dimensões, *Golden Software Grapher* (versão 11) para a elaboração dos diagramas ternários, *ArcGIS* (versão 10.1) para a elaboração dos mapas onde estão representadas as estações amostradas, a batimetria e os pontos de relevo mais relevantes.

3.3. Resultados

3.3.1. Datação dos sedimentos

Na Tabela 41 apresenta-se a datação efetuada aos *cores* A, B, C, D e E. Nesta tabela indica-se a idade medida de radiocarbono BP (*Before Present*) e a idade convencional BP. A idade medida de radiocarbono representa os anos de radiocarbono BP, sendo o presente (AD) 1950. A idade convencional representa a idade de radiocarbono medida aplicando a correção da fração isotópica calculada usando $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Tabela 41. Datação efetuada às amostras de cada *core* - idade medida de radiocarbono e idade convencional.

<i>Core</i>	Profundidade (cm)	Idade medida de radiocarbono	Idade convencional
A	4	1890 ± 30 anos BP	2280 ± 30 anos BP
	112	1950 ± 30 anos BP	2300 ± 30 anos BP
	224	2910 ± 30 anos BP	3290 ± 30 anos BP
B	9	8580 ± 40 anos BP	8950 ± 40 anos BP
	22	41670 ± 640 anos BP	42050 ± 640 anos BP
C	9	>43500 anos BP	
	40	31880 ± 240 anos BP	32260 ± 240 anos BP
D	3	4180 ± 30 anos BP	4540 ± 30 anos BP
	150	>43500 anos BP	
	300	>43500 anos BP	
E	12	>43500 anos BP	
	22	>43500 anos BP	
	36	>43500 anos BP	

BP – *Years before present*; *present* é considerado como 1950 AD; AD – depois de Cristo.

Para o *core* A os valores encontrados são inferiores aos restantes, o que indica tratar-se de zona mais recente. O *core* B apresenta a 9 cm uma idade medida de radiocarbono de 8 580±40 anos BP e uma idade convencional de 8 950±40 anos BP, enquanto a segunda camada, amostrada a 22 cm, apresenta uma idade muito superior, de 41 670±640 anos BP medida de radiocarbono e uma idade convencional de 42 050±640 anos BP, ou seja, uma grande variação relativamente à camada anterior. O *core* C apresenta para a camada a 9 cm uma datação superior ao limite de quantificação do método (> 43 500 anos BP) e a segunda camada apresenta uma idade medida de 31 880±240 anos BP e uma idade convencional de 32 260±240 anos BP. Verificando-se que a idade atribuída à camada a 9 cm é superior à idade atribuída à camada a 40 cm e que a idade atribuída à camada a 40 cm é plausível quando comparada com as idades atribuídas a camadas correspondentes dos outros *cores*, atribui-se insuficiente relevância

ao resultado da amostra da camada a 9 cm. A datação efetuada para o *core* D, localizado na vertente NNW do monte submarino Great Meteor mostra que a primeira camada (até 3 cm) apresenta uma idade medida de radiocarbono de $4\,180 \pm 30$ anos BP e uma idade convencional radiocarbono de $4\,540 \pm 30$ anos BP. Para as camadas a 150 e 300 cm de profundidade, a idade convencional radiocarbono é superior ao limite de quantificação. A datação efetuada ao *core* E, localizado também no monte submarino Great Meteor, mas na vertente SE atribui uma idade convencional radiocarbono superior ao limite de quantificação para qualquer uma das camadas amostradas.

De acordo com as datações efetuadas, calculou-se a taxa de sedimentação, considerando uma sedimentação contínua (ou seja sem considerar escorregamentos, turbiditos, erosão subaérea e emissões vulcânicas), utilizando a equação 4 e obtiveram-se os valores da Tabela 42.

$$Z = K \times T \quad (4)$$

sendo Z a espessura do sedimento (cm), K a taxa de sedimentação (cm ano^{-1}) e T o número de anos.

Tabela 42. Taxa de sedimentação nas amostras de cada *core*.

Core	Profundidade (cm)	Taxa de sedimentação (cm ano^{-1})
A	4	0,002
	112	0,06
	224	0,07
B	9	0,0009
	22	0,0005
C	40	0,001
D	3	0,0006

Comparativamente, o *core* A é mais recente do que os restantes e a datação efetuada ao longo de todo o *core* permitiu concluir que entre os 4 e os 224 cm há uma variação da idade convencional de cerca de 1 000 anos BP.

O *core* B apresenta uma grande variação na idade convencional entre os 9 e 22 cm, com taxas de sedimentação muito baixas características de planície abissal oceânica.

A datação efetuada aos 9 cm no *core* C, mostra que pode ter havido transporte de sedimentos mais antigos, ao longo da vertente da montanha submarina para o local onde este *core* foi colhido. Por isso, esta datação não foi considerada no cálculo da taxa de sedimentação. No *core* D, as amostras escolhidas para realizar a datação (passou dos 3 cm para os 150 cm) foram muito espaçadas, não se podendo concluir a idade deste *core* com base neste tipo de datação (>43500 anos BP). O mesmo se passa no *core* E que na camada dos 12 cm apresenta uma idade convencional superior ao limite de quantificação.

3.3.2. Granulometria, carbono orgânico total, carbonato de cálcio e mineralogia da fração < 63 µm

As características texturais dos *cores* nas profundidades amostradas são apresentadas nas Tabelas 43 a 47, descrevendo-se a classificação granulométrica efetuada na fração total em percentagens de areia (63 µm – 2 mm), de silte (4 – 63 µm) e de argila (< 4 µm). Nas tabelas apresentam-se também, para facilidade de análise e discussão, os resultados de carbono orgânico total (COT), de carbonato de cálcio (CaCO₃) e da mineralogia da fração fina (< 63 µm). Os resultados da mineralogia da fração fina compreendem as percentagens de calcite (Calci.), plagioclase (Plag.), magnetite (Magn.), quartzo (Qz.) e minerais traço (< 2%), pirite, aragonite e illite.

Tabela 43. Core A – Distribuição vertical das frações granulométricas, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, calcite, plagioclase, magnetite e quartzo.

Camada	Fração Total (< 2 mm)						Fração Fina (< 63 µm)				
	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Silte + Argila (%)	COT (%)	CaCO ₃ (%)	Calci. (%)	Plag. (%)	Magn. (%)	Qz. (%)	Traço (<2%)
0-10	38	51	10	62	0,11	10,6	39,7	37,8	22,5	—	—
25-35	84	14	2	15,8	<0,1	3,2	45,4	33,9	20,7	—	—
55-65	29	59	11	71	<0,1	11,5	55,0	34,5	10,5	—	—
85-95	67	27	6	33	<0,1	3,2	46,2	36,5	17,3	—	—
110-120	36	54	10	64	0,11	8,2	69,1	21,1	9,8	—	—
125-135	12	74	14	88	0,10	10,3	49,6	37,9	12,5	—	—
155-165	51	40	8	49	<0,1	6,2	70,7	15,0	9,9	—	Pirite
185-195	30	60	10	70	<0,1	4,6	64,9	24,5	10,6	—	—
215-225	54	40	6	46	<0,1	6,1	51,3	39,7	9,0	—	—
Média	45	47	9	55	<0,1	7,1	54,7	31,2	13,6	—	—
D.Padrão	22	18	4	22	—	3,2	11,1	8,8	5,2	—	—

Areia (63 µm – 2 mm), silte (4 – 63 µm), argila (< 4 µm), silte + argila (< 63µm), carbono orgânico total (COT), carbonato de cálcio (CaCO₃), calcite (Calci.), plagioclase (Plag.), magnetite (Magn.) e quartzo (Qz.).

Tabela 44. Core B - Distribuição vertical das frações granulométricas, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, calcite, plagioclase, magnetite e quartzo.

Camada	Fração Total (< 2 mm)						Fração Fina (< 63 µm)				
	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Silte + Argila (%)	COT (%)	CaCO ₃ (%)	Calci. (%)	Plag. (%)	Magn. (%)	Qz. (%)	Traço (<2%)
0-10	22	36	42	78	<0,1	87,0	99,2	—	—	—	Qz., plag,
20-25	25	37	38	75	0,1	87,0	99,7	—	—	—	Qz,
44-48	23	38	39	77	0,52	86,0	99,1	—	—	—	Qz., plag,
68-74	31	37	32	69	<0,1	83,5	98,6	—	—	—	Qz., plag,
88-91	1	37	62	99	0,12	85,4	98,6	—	—	—	Qz., plag,
112-116	2	39	59	98	0,37	83,4	99,4	—	—	—	Qz,
142-148	1	39	60	99	0,11	84,0	98,8	—	—	—	Qz., plag,
154-159	84	8	8	16,2	0,22	89,9	98,2	—	—	—	Qz., plag,
174-179	16	38	46	84	0,27	84,9	98,8	—	—	—	Qz., plag,
190-194	12	43	45	88	0,54	77,9	98,2	—	—	—	Qz., plag,
201-205	32	34	33	68	0,60	85,2	98,5	—	—	—	Qz., plag,
209-217	36	37	27	64	0,55	79,9	97,8	—	—	—	Qz., plag,
240-246	19	40	41	81	0,52	80,1	99,2	—	—	—	Qz,
246-269	38	36	26	62	0,47	79,4	96,7	2,0	—	2,0	plag,
Média	25	36	40	76	0,36	83,8	98,6	—	—	—	—
D.Padrão	21	8	15	21	0,19	3,4	0,8	—	—	—	—

Areia (63 µm – 2 mm), silte (4 – 63 µm), argila (< 4 µm), silte + argila (< 63 µm), carbono orgânico total (COT), carbonato de cálcio (CaCO₃), calcite (Calci.), plagioclase (Plag.), magnetite (Magn.) e quartzo (Qz.).

Tabela 45. Core C - Distribuição vertical das frações granulométricas, carbonato de cálcio, calcite, plagioclase, magnetite e quartzo.

Camada	Fração Total (< 2 mm)						Fração Fina (< 63 µm)				
	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Silte + Argila (%)	COT (%)	CaCO ₃ (%)	Calci. (%)	Plag. (%)	Magn. (%)	Qz. (%)	Traço (<2%)
7-12	36	34	30	64	<0,1	90,5	98,9	—	—	—	Plag., Qz,
38-43	27	34	39	73	<0,1	86,9	99,0	—	—	—	Qz,
60-65	33	32	35	67	<0,1	83,2	97,2	—	—	2,4	Plag,
72-77	41	29	30	59	<0,1	90,0	98,7	—	—	—	Plag., Qz,
92-96	13	36	51	87	0,16	90,9	99,7	—	—	—	Qz,
116-122	34	34	32	66	<0,1	86,3	99,2	—	—	—	Plag., Qz,
137-142	32	40	29	68	0,25	74,1	96,7	—	—	—	Ilite, Plag,
158-162	37	33	30	63	0,37	85,2	98,6	—	—	—	Plag., Qz,
177-182	34	32	34	66	0,33	90,6	99,7	—	—	—	Qz,
185-192	56	24	20	44	0,35	89,8	99,6	—	—	—	Qz,
195-205	21	39	40	79	0,18	90,7	98,4	—	—	—	pirite, aragonite, Qz
231-235	43	33	24	57	0,28	86,1	98,0	—	—	—	pirite, aragonite, Qz
Média	34	33	33	66	0,18	87,0	98,5	—	—	—	—
D.Padrão	11	4	8	11	0,08	4,8	1,0	—	—	—	—

Areia (63 µm – 2 mm), silte (4 – 63 µm), argila (< 4 µm), silte + argila (< 63 µm), carbono orgânico total (COT), carbonato de cálcio (CaCO₃), calcite (Calci.), plagioclase (Plag.), magnetite (Magn.) e quartzo (Qz.).

Tabela 46. Core D - Distribuição vertical das frações granulométricas, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, calcite, plagioclase, magnetite e quartzo.

Camada	Fração Total (< 2 mm)						Fração Fina (< 63 µm)				
	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Silte + Argila (%)	COT (%)	CaCO ₃ (%)	Calci. (%)	Plag. (%)	Magn. (%)	Qz. (%)	Traço (<2%)
12-16	21	25	54	79	0,38	94,5	99,6	—	—	—	Qz,
35-40	22	21	56	78	0,22	91,5	99,6	—	—	—	Qz,
59-65	23	26	51	77	<0,1	87,3	98,9	—	—	—	Qz,
82-87	46	30	25	54	0,10	90,2	97,3	—	—	—	Aragonite, pirite, Qz
107-110	49	29	22	51	0,20	90,2	99,5	—	—	—	Qz,
115-119	54	26	20	46	0,40	87,6	99,2	—	—	—	Qz,
140-144	40	31	29	60	0,15	88,8	98,9	—	—	—	Plag, Qz,
157-161	45	28	27	55	0,11	86,7	98,8	—	—	—	Qz,
179-183	34	30	36	66	0,20	89,2	99,0	—	—	—	Plag, Qz,
204-208	19	26	55	81	0,11	93,9	99,8	—	—	—	Qz,
221-227	43	31	26	57	0,26	90,6	98,9	—	—	—	Aragonite, Qz,
249-253	46	29	24	54	0,10	84,0	98,5	—	—	—	Plag, Qz,
271-277	46	30	25	54	0,12	90,1	98,7	—	—	—	Plag, Qz,
290-293	44	29	27	56	<0,1	85,9	98,4	—	—	2,0	—
Média	41	29	31	62	0,15	89,3	98,9	—	—	—	—
D.Padrão	12	3	14	12	0,11	2,9	0,6	—	—	—	—

Areia (63 µm – 2 mm), silte (4 – 63 µm), argila (< 4 µm), silte + argila (< 63µm), carbono orgânico total (COT), carbonato de cálcio (CaCO₃), calcite (Calci.), plagioclase (Plag.), magnetite (Magn.) e quartzo (Qz.).

Tabela 47. Core E - Distribuição vertical das frações granulométricas, carbono orgânico total, carbonato de cálcio, calcite, plagioclase, magnetite e quartzo.

Camada	Fração Total (< 2 mm)						Fração Fina (< 63 µm)				
	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Silte + Argila (%)	COT (%)	CaCO ₃ (%)	Calci. (%)	Plag. (%)	Magn. (%)	Qz. (%)	Traço (<2%)
9-14	19	33	47	81	0,26	93,9	99,6	—	—	—	Qz,
19-24	16	37	47	84	0,31	91,3	99,8	—	—	—	Qz,
34-38	20	34	46	80	0,37	91,6	99,8	—	—	—	Qz,
57-65	35	32	33	65	0,54	91,0	100	—	—	—	—
72-78	21	35	44	79	0,54	89,7	99,9	—	—	—	Qz,
93-99	24	33	43	76	<0,1	92,2	99,9	—	—	—	Qz,
112-118	64	18	18	36	0,29	89,2	99,1	—	—	—	Plag., Qz,
136-141	37	32	31	63	<0,1	91,3	99,4	—	—	—	Qz,
158-166	86	7	7	13,6	0,34	90,1	99,5	—	—	—	Qz,
188-195	44	26	29	56	0,30	89,1	99,0	—	—	—	Qz,
220-232	21	34	45	79	0,33	89,9	99,7	—	—	—	Qz,
256-265	34	38	28	66	0,86	87,6	96,8	—	—	—	Aragonite, Pirite, Qz
289-297	46	32	22	54	0,11	92,4	95,1	—	—	—	Aragonite, Pirite, Qz
319-328	62	21	17	38	0,10	90,4	96,5	—	—	—	Aragonite, Pirite, Qz
Média	41	29	30	62	0,32	90,7	98,9	—	—	—	—
D.Padrão	21	9	13	21	0,21	1,6	1,5	—	—	—	—

Areia (63 µm – 2 mm), silte (4 – 63 µm), argila (< 4 µm), silte + argila (< 63µm), carbono orgânico total (COT), carbonato de cálcio (CaCO₃), calcite (Calci.), plagioclase (Plag.), magnetite (Magn.) e quartzo (Qz.).

Na Figura 38 apresenta-se a classificação textural segundo Shepard (1954), usando como base o diagrama triangular (cascalho+areia, argila, silte), verificando-se uma maior variabilidade granulométrica nos cores A, B e E.

Na Figura 39 apresenta-se a curva granulométrica para cada amostra, a qual mostra, em percentagem, a frequência da dimensão das partículas, em unidades de *phi*. Na Figura 39 verifica-se que o core A apresenta curvas com uma distribuição bimodal a polimodal com as modas a variarem entre 1,75 e 5,25 *phi*. As modas de 1,75 *phi* detetadas na camada 25-35 cm e na camada 85-95 cm, com a frequência individual de 16,3 e 12,2% respetivamente, correspondem às camadas onde foi encontrada maior percentagem de areia+cascalho, 84 e 67%, respetivamente (Tabela 43).

Os cores B, C, D e E apresentam também uma curva com distribuição polimodal, com modas entre 7,5 - 9,0 *phi*, 3,5 - 4,5 *phi* e 1,0 - 2,5 *phi*, respetivamente, conforme se pode verificar na Figura 40. A moda principal ocorre entre 7,5-9,0 *phi* com exceção da camada 154-159 cm do core B e 158-166 cm do core E onde a moda principal (cerca de 24% de frequência) ocorre entre 1,0-2,5 *phi*, correspondente às camadas com uma maior percentagem de areia+cascalho, 84 e 86%, respetivamente (Tabelas 44 e 47).

Os resultados das Tabelas 43 a 47 e nas Figuras 38 e 39 permitem observar uma variabilidade textural, tanto vertical como espacial nos cores analisados.

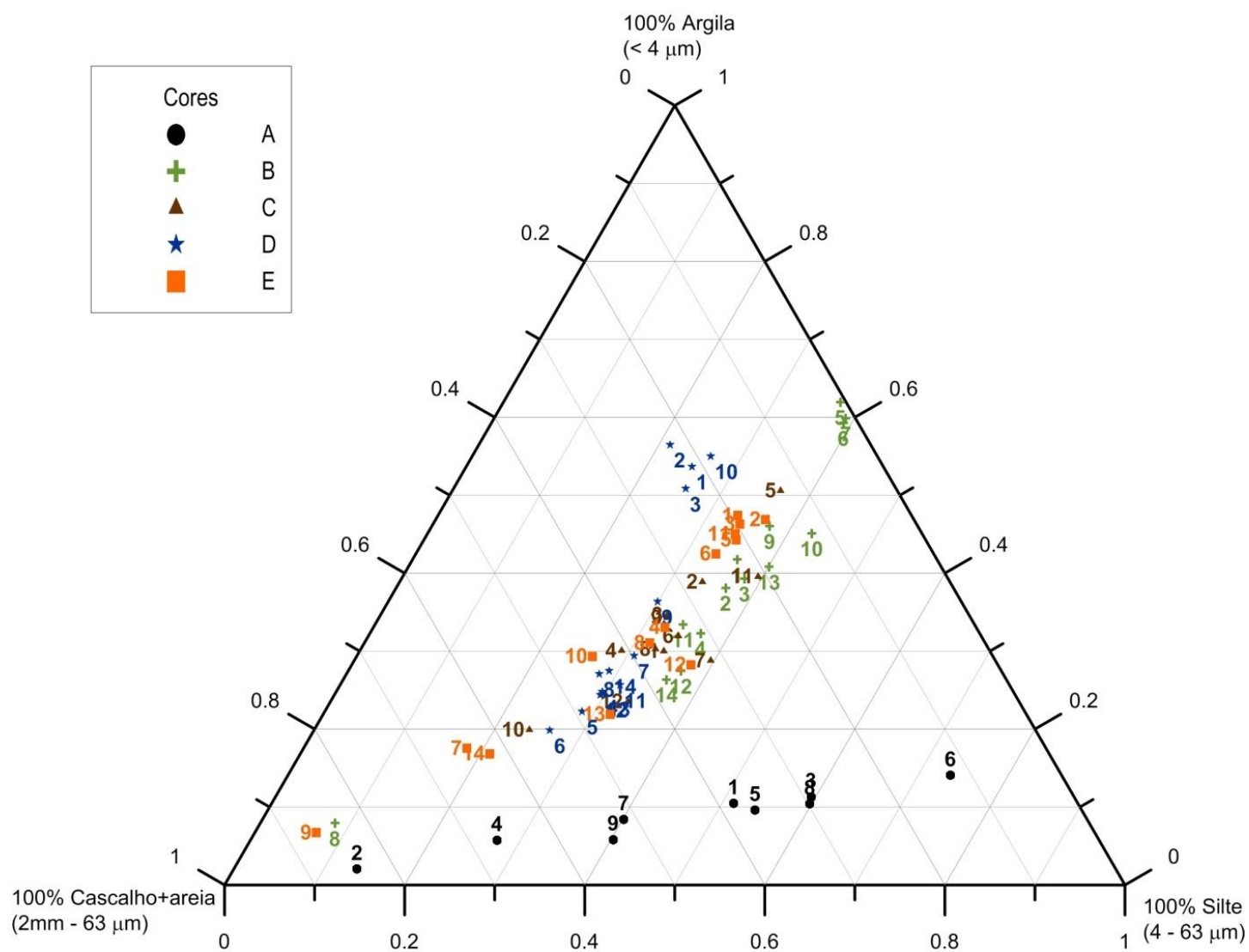


Figura 38. Representação da classificação granulométrica segundo Shepard para as amostras de sedimentos.

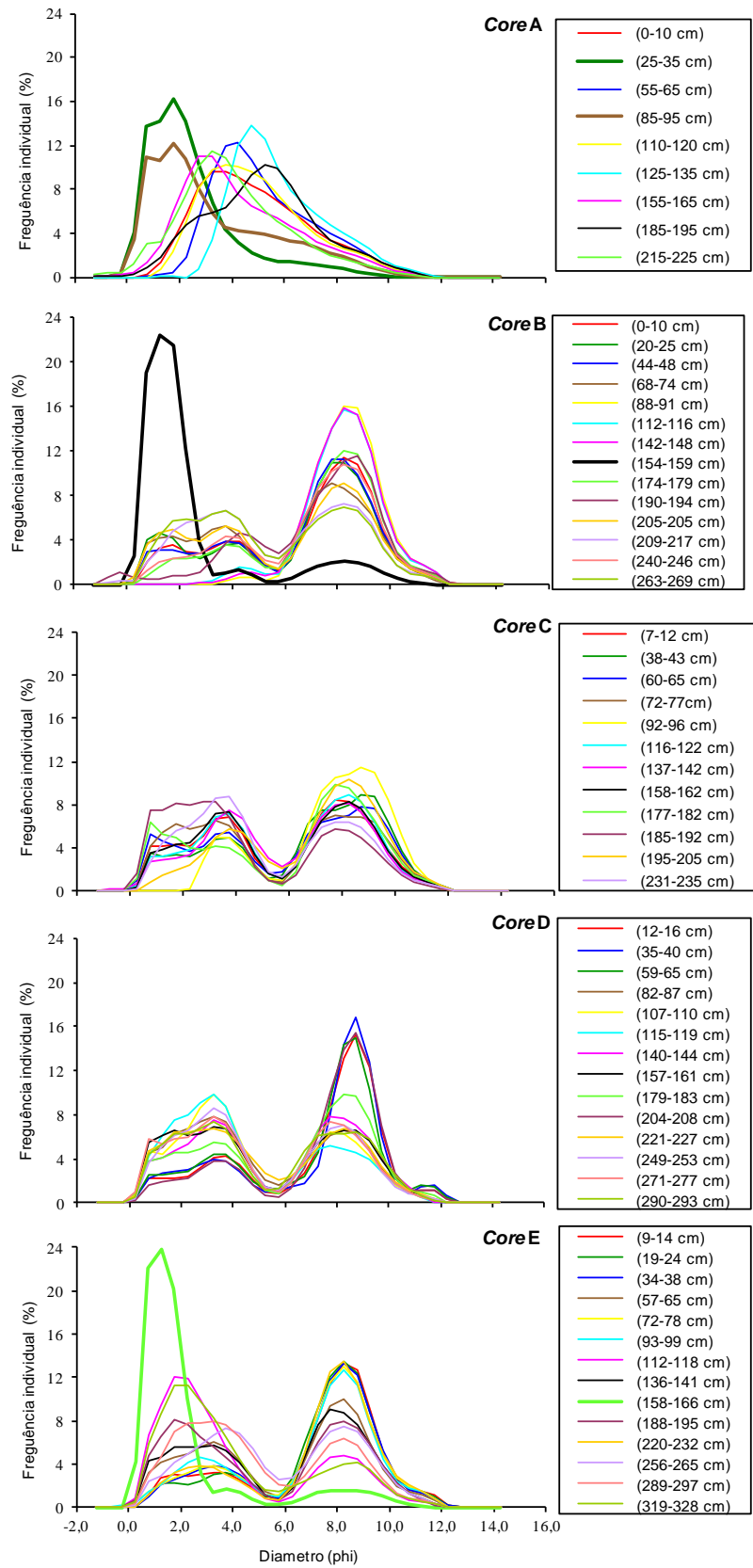


Figura 39. Curva granulométrica para cada amostra de sedimento.

Na Figura 40 apresenta-se um diagrama com a escala descritiva da calibragem do sedimento segundo Folk e Ward (1957), usando o desvio padrão (medida de dispersão da amostra do sedimento em unidades de ϕ) associado ao valor médio das partículas em unidades de ϕ . O valor do desvio padrão permite classificar as amostras em duas classes: mal calibradas e muito mal calibradas. Estas classes estão associadas ao sedimento ser mais ou menos heterométrico, ou seja, formado por partículas de várias dimensões.

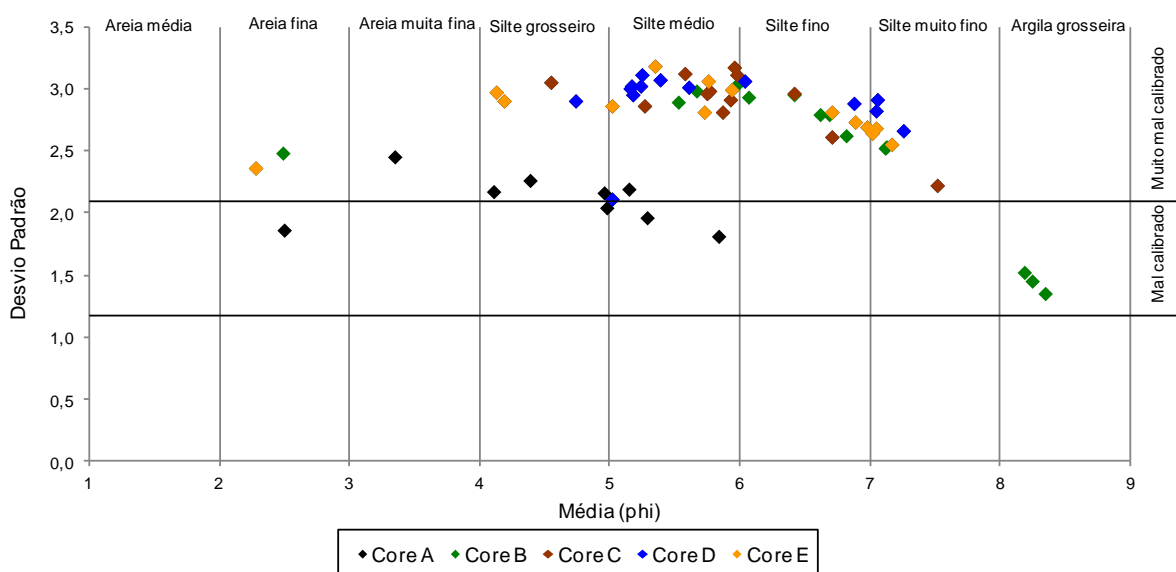


Figura 40. Representação textural dos sedimentos usando o desvio padrão em função do diâmetro médio das partículas (ϕ) segundo Folk e Ward (1957).

Como se pode verificar na Figura 40, distinguem-se texturalmente duas áreas, uma com sedimentos mal calibrados (desvio padrão entre 1 e 2), que engloba algumas amostras dos cores A e B, e outra com sedimentos muito mal calibrados (desvio padrão superior a 2) que junta os restantes cores.

Apresenta-se na Figura 41 a distribuição vertical do tamanho médio das partículas e da composição granulométrica das frações areia média, areia fina, areia muito fina, fração $< 63 \mu\text{m}$, silte e argila.

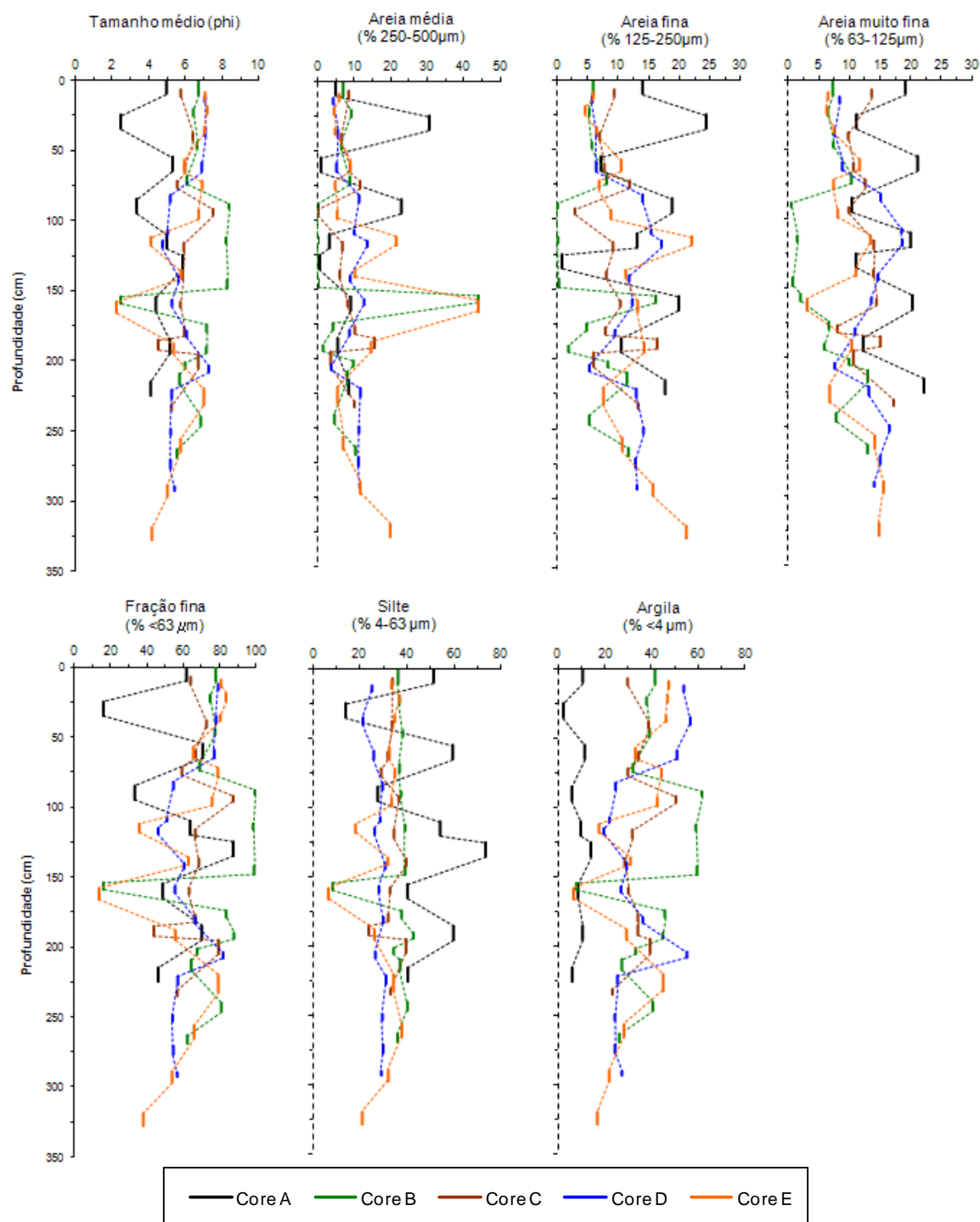


Figura 41. Perfil vertical da composição granulométrica dos *cores* de sedimentos.

Para os *cores* A, B e E verifica-se que existe variabilidade vertical do tamanho médio das partículas (Figuras 41), variando estas entre areia fina a silte médio para o *core* A, areia fina a argila grosseira para o *core* B, areia fina a silte muito fino para o *core*

E. Em relação às amostras dos *cores* C e D é notória maior homogeneidade granulométrica, variando entre silte grosseiro a silte muito fino.

Em relação à percentagem da fração areia (Tabelas 43 a 47) observa-se o valor mínimo no *core* B (1%) e o máximo no *core* E (86%), respetivamente nas camadas 88-91 cm e 142-148 cm, para o *core* B, e a 158-166 cm, para o E. Na Figura 41, onde estão representadas as três classes granulométricas de areia (areia média, areia fina e areia muito fina), verifica-se que na areia média não há variações significativas para os *cores* C e D, enquanto os *cores* A, B e E apresentam maiores oscilações, designadamente dois valores superiores a 44% nos *cores* B e E, à profundidade aproximada de 160 cm. A areia fina e a areia muito fina apresentam um comportamento idêntico, embora com variações mais significativas para os *cores* C e D, não visíveis na fração areia média.

Considerando todas as amostras, observa-se uma variação acentuada na fração fina (Tabelas 43 a 47), com valores entre 14 e 99%. Contudo, excluindo sete amostras, das sessenta e três, verifica-se que a percentagem de fração fina (silte mais argila) é superior a 46% em todos os *cores*.

No que respeita ao *core* A (na crista da Terceira) verificam-se variações na granulometria com dois mínimos de 16 e 33%, respetivamente a 30 cm e a 90 cm. Nas restantes amostras a percentagem de fração fina (silte + argila) varia nos primeiros 100 cm, entre cerca de 50 e 80%. Nos *cores* C e D entre 100 e 300 cm, verifica-se que a percentagem de fração fina (silte + argila) se mantém próxima de 60%, enquanto os *cores* B e E apresentam um mínimo próximo de 15% na camada a 150 cm. Na Figura 41 verifica-se que as maiores oscilações ocorrem na fração siltosa do *core* A, seguido dos *cores* B e E.

A grande variabilidade observada na fração com dimensão de partículas de argila permite distinguir os cinco locais em estudo. O *core* A, localizado na crista da Terceira, apresenta percentagem de argila três vezes inferior (valor médio é 9%) aos restantes *cores* localizados nos montes submarinos a sul do arquipélago, nos quais se verifica que a dimensão das partículas correspondente à argila é superior a 30%. Comparativamente com as outras amostras, o *core* A apresenta também uma variabilidade vertical menor na percentagem de argila.

Na Figura 42 apresenta-se a distribuição vertical das percentagens de carbono orgânico total (COT), de carbonato de cálcio (CaCO_3) e de calcite.

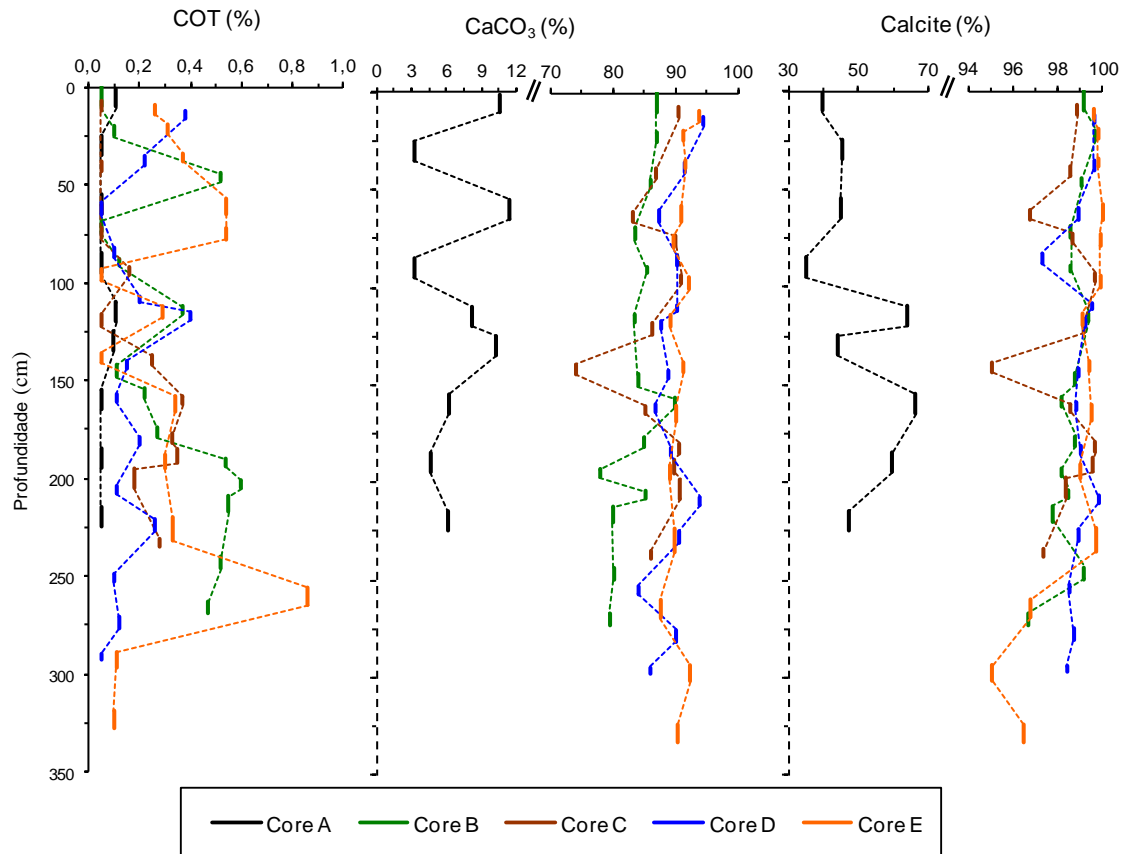


Figura 42. Variação vertical das percentagens de COT, carbonato de cálcio e calcite nos cores de sedimento.

As concentrações de COT variam entre um mínimo de < 0,1% e 0,86% com os valores mais baixos observados no *core A*. A distribuição vertical de CaCO₃ no *core A* apresenta valores que variam entre 3,2 e 11,5%, enquanto os restantes *cores B, C, D e E* apresentam valores mais elevados, entre 74 e 95%. Os resultados de mineralogia da fração fina (< 63 µm) (Tabelas 43 a 47) indicam que a calcite biogénica (99%) é o principal constituinte do carbonato de cálcio. No *core A* (Tabela 43) a fração fina é essencialmente constituída por calcite (40–71%), mas também contém um sinal terrígeno importante, compatível com uma fonte vulcânica basáltica formada por plagioclase (15–40%) e magnetite (9–23%). Em contraste com o *core A*, o *core B* tem valores mais elevados de calcite (97–100%) e menores de plagioclase (0–2%), indicando a presença de partículas vulcânicas, ocorrendo ainda percentagens traço de quartzo (0–2%). Os *cores C, D e E*, apresentam valores de calcite a variar entre 95 e 100%, e quantidades traço de quartzo (máx. 2,4%), plagioclase, ilite e aragonite (< 2%).

Nas Figuras 43 e 44 apresentam-se os difratogramas para as amostras do *core A* e do *core B*.

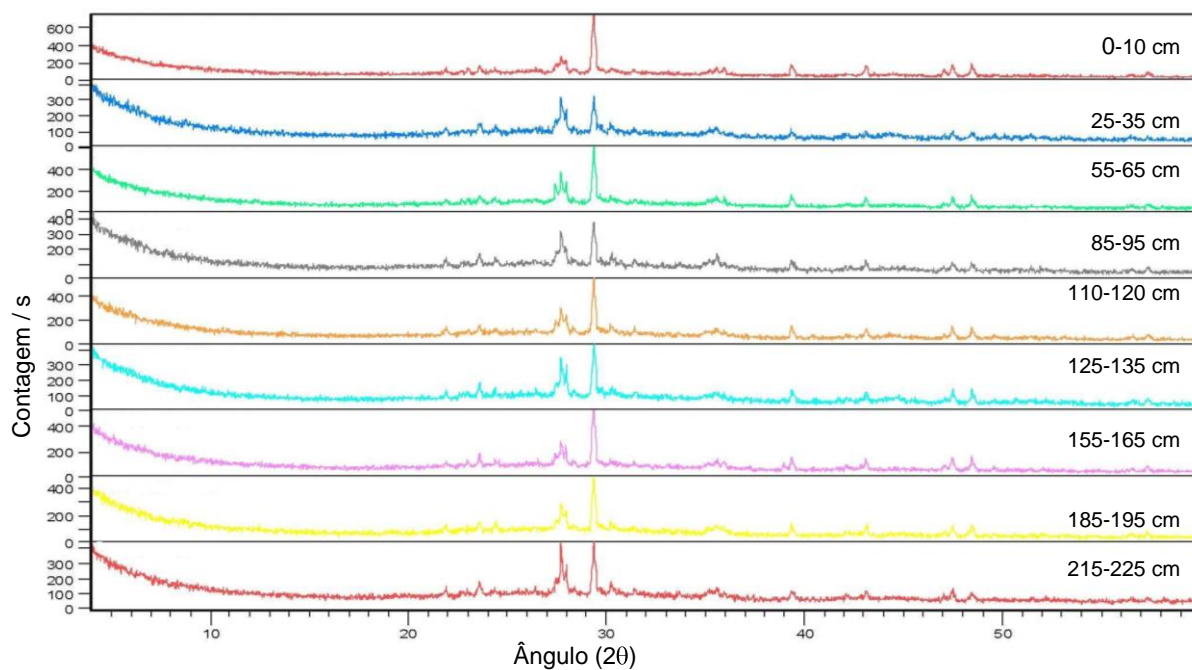


Figura 43. Difratomogramas das amostras do *core* A (fração inferior a 63 µm).

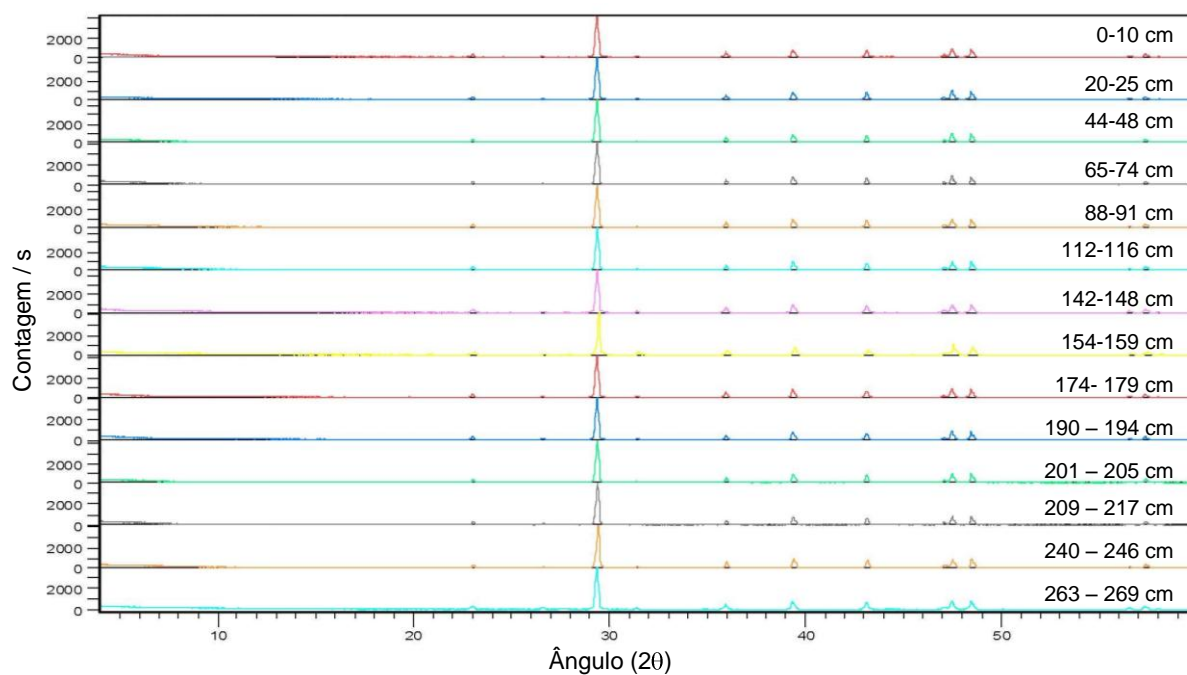


Figura 44. Difratomogramas das amostras do *core* B (fração inferior a 63 µm).

Nas Figuras 45 e 46 apresentam-se os difratogramas com a intensidade dos picos dos principais minerais identificados numa amostra do *core* A e numa amostra do *core* B.

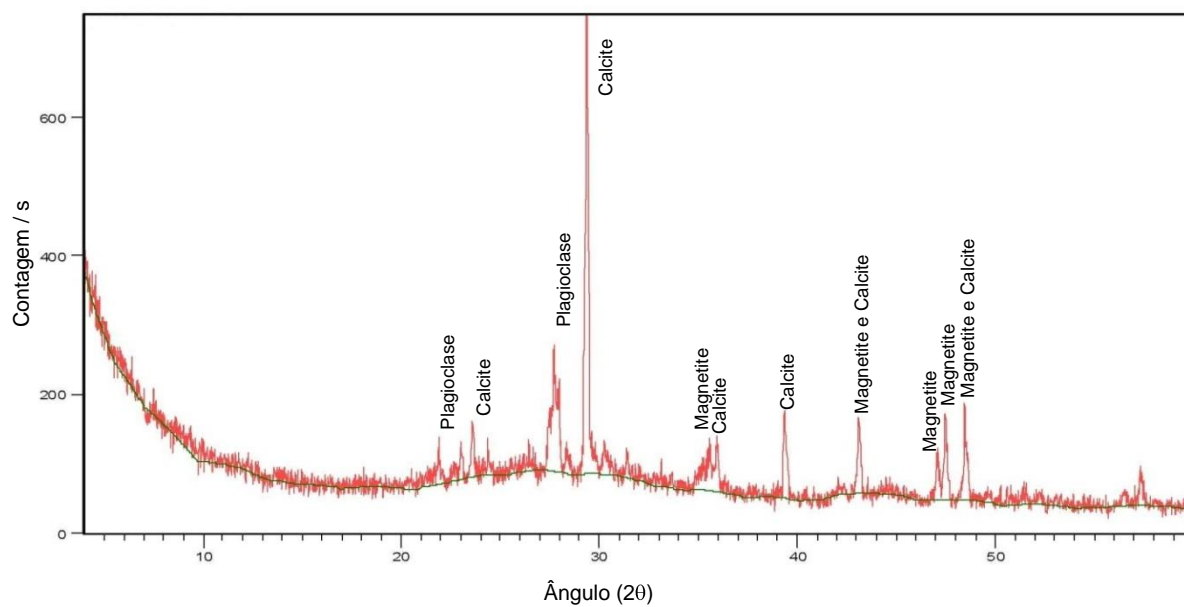


Figura 45. Difratoograma de uma amostra do core A (0–10 cm).

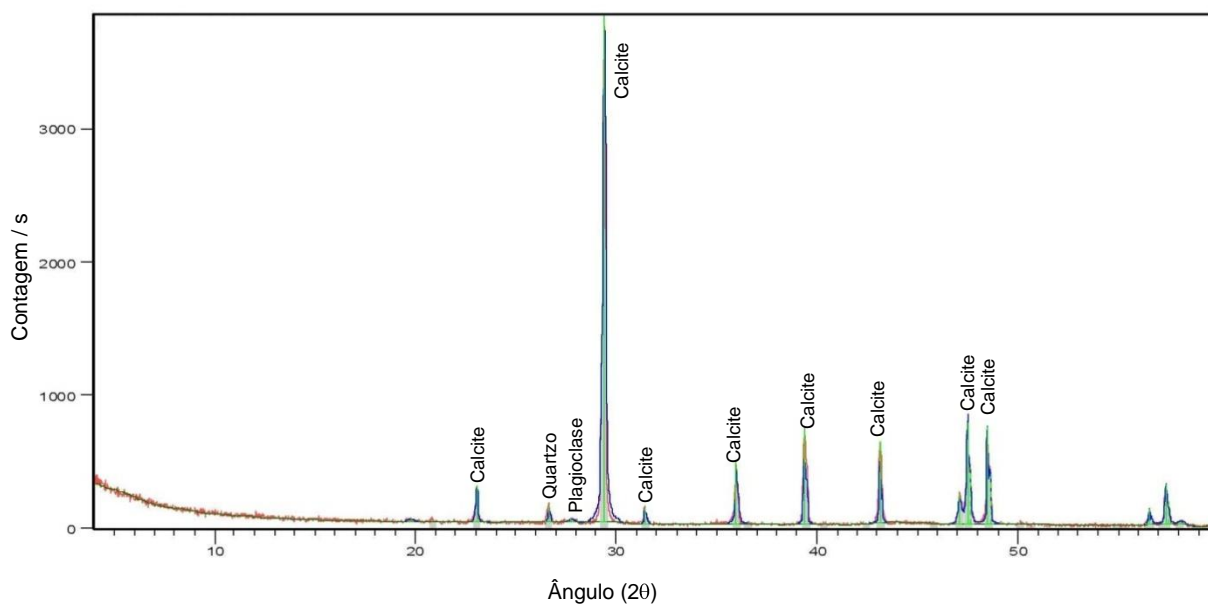


Figura 46. Difratoograma de uma amostra do core B (0–10 cm).

É possível observar diferenças entre os difratogramas do *core A* e do *core B* (Figuras 43 a 46). No *core A* há uma curvatura na linha de base entre as posições 20° e $30^\circ 2\theta$, indicativa da presença de material amorfo (vidro vulcânico), não identificada no difratograma do *core B*. Verifica-se também que a composição mineralógica (Figuras 45 e 46) da amostra do *core A* e da amostra do *core B* é diferente, sendo o *B* constituído na sua grande maioria por calcite, com a presença vestigial de quartzo e plagioclase, enquanto o *core A* apresenta uma mineralogia mais complexa com calcite, plagioclase e magnetite.

No *core A*, verifica-se a presença de calcite ($3,03 \text{ \AA}$), de plagioclase ($3,18 \text{ \AA}$) e de magnetite ($2,52 \text{ \AA}$) em todas as camadas, enquanto no *core B* é apenas identificada calcite ($3,03 \text{ \AA}$), plagioclase ($3,18 \text{ \AA}$) e quartzo ($3,34 \text{ \AA}$) (Figuras 43 e 44).

Relativamente aos difratogramas dos *cores C, D e E*, a análise composicional é muito semelhante ao *core B* (Figuras 44 e 46).

Nas Figuras 47 a 49 apresentam-se fotografias das lâminas efetuadas na fração $< 63 \mu\text{m}$ para as amostras do *core B* (263-269 cm), *core C* (60-65 cm) e *core D* (59-65 cm) observadas ao microscópio petrográfico.

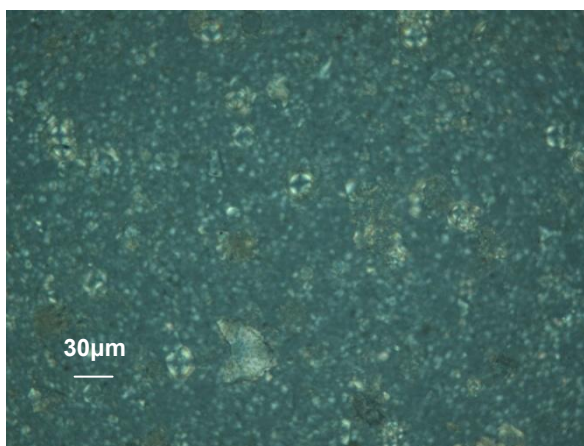
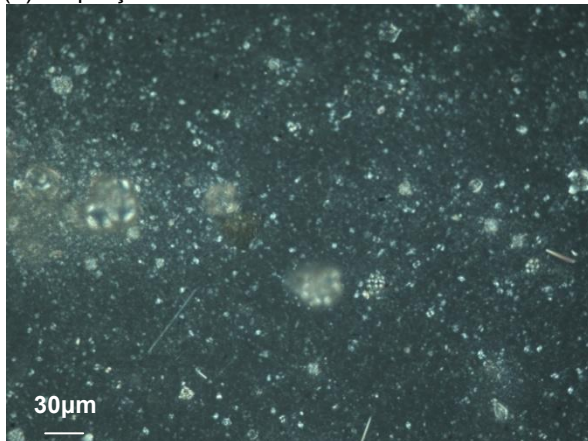


Figura 47. Aspeto da lâmina da amostra do *core B* (263-269 cm; ampliação de 250x; Nicóis cruzados).

(a) Ampliação 250x



(b) Ampliação 625x

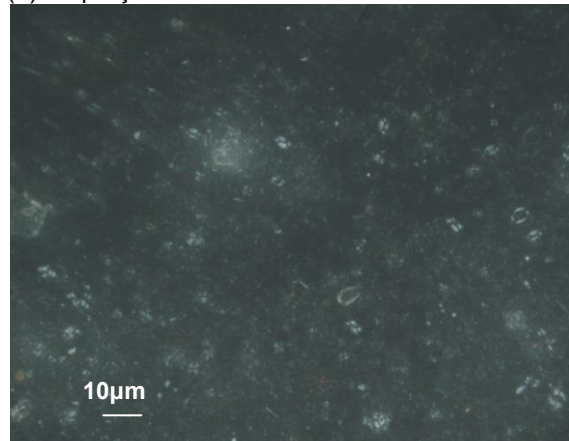
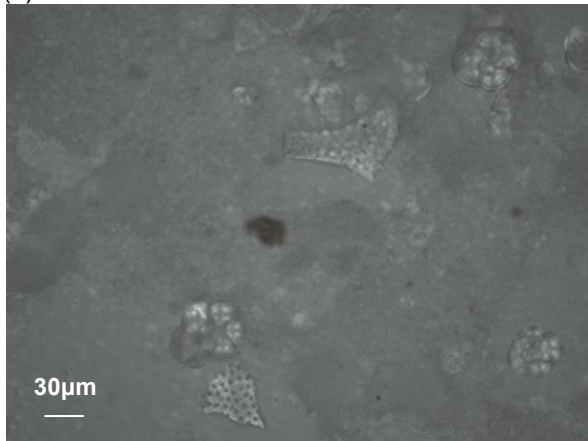


Figura 48. Aspeto da lâmina da amostra do *core C* (60-65 cm; ampliação 250x e 625x; Núcleos cruzados).

(a)



(b)

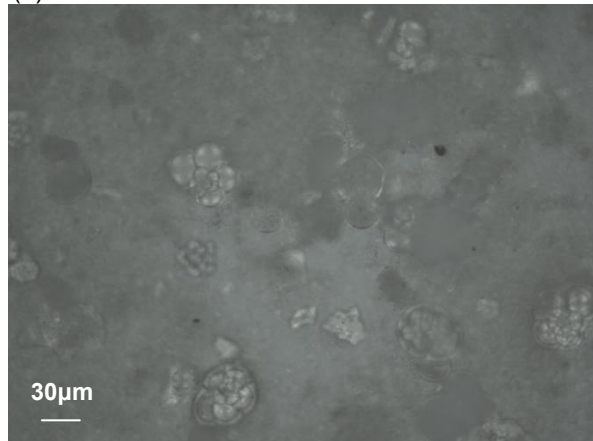


Figura 49. Aspeto da lâmina da amostra de *core D* (59-65 cm; ampliação de 250x; Núcleos cruzados).

No *core B* (Figura 47) identifica-se a presença de foraminíferos e de restos de conchas. No *core C* (Figura 48) é visível a presença de foraminíferos, enquanto na foto com a mesma amostra mas uma ampliação maior identifica-se o nanoplâncton calcário (cocólitos). No *core D* (Figura 49) identifica-se a presença de restos de conchas e de foraminíferos.

3.3.3. Minerais pesados presentes na fração de areia do *core A*

A identificação dos minerais pesados presentes na fração areia do *core A*, obedeceu à seguinte classificação: litoclastos, minerais opacos, piroxenas, olivinas, anfíbolos, biotite e outros (que representam os minerais com menor frequência).

Na Tabela 48 apresentam-se os resultados da contagem destes minerais identificados no *core* A. Estes resultados estão expressos em frequências absolutas (número de grão contados) e relativas (percentagem das diferentes espécies mineralógicas) e abrangem o intervalo dimensional 250-63 μm .

Tabela 48. Somatório da contagem e percentagem dos minerais identificados na fração 250–63 μm do *core* A.

Camada (cm)	lito.	op.	px.	ol.	anf.	bio.	outros	alt.	ni.	total
Fração 250 – 63 μm (contagem)										
0-10	224	128	211	24	24	3	0	16	11	641
25-35	247	155	253	37	13	5	0	18	8	736
55-65	122	45	143	0	17	10	0	14	8	359
85-95	304	129	288	32	9	4	1	13	7	787
110-120	504	57	105	5	2	11	1	12	1	698
155-165	304	73	203	21	15	2	0	10	4	632
185-195	338	97	208	26	7	2	0	9	4	691
215-225	295	79	232	6	4	4	0	17	2	639
total										5183
Fração 250–63 μm (percentagem)										
0-10	35	20	33	3,7	3,7	0,5	0	2,5	1,7	100
25-35	34	21	34	5,0	1,8	0,7	0	2,4	1,1	100
55-65	34	13	40	0	4,7	2,8	0	3,9	2,2	100
85-95	39	16	37	4,1	1,1	0,5	0,1	1,7	0,9	100
110-120	72	8,2	15	0,7	0,3	1,6	0,1	1,7	0,1	100
155-165	48	12	32	3,3	2,4	0,3	0	1,6	0,6	100
185-195	49	14	30	3,8	1,0	0,3	0	1,3	0,6	100
215-225	46	12	36	0,9	0,6	0,6	0	2,7	0,3	100
média	45	15	32	2,7	2,0	0,91	0,03	2,2	0,95	100
soma (outros+alt+ni)							3,2			

lito. – litoclastos; op. – minerais opacos; px. – piroxenas; ol. – olivinas; anf. – anfíbulas; bio. – biotite; outros; alt.- alterites; ni. – não identificados; total – soma dos minerais por amostra.

A composição mineralógica da fração pesada da areia mostra que os litoclastos constituem entre 34 e 72%, sendo o valor médio de 45%; as piroxenas variam entre 15 e 40%, com um valor médio de 32%; os minerais opacos variam entre 8,2 e 21%, com um valor médio de 15%; as olivinas variam entre 0 e 5,0% e têm um valor médio de 2,7%; as anfíbulas variam entre 0,3 e 4,7% e têm um valor médio de 1,96%; a biotite varia entre 0,3 e 2,8% e tem um valor médio de 0,91%. O grupo correspondente a “outros” representa os minerais escassos que no seu conjunto têm um valor médio de 3,2%. Nas Figuras 50 a 52 apresentam-se fotos dos minerais pesados encontrados na fração areia do *core* A.

A Figura 50 ilustra os aspetos mais comuns dos minerais anfíbola castanha (a), anfíbola (b), biotite (c), olivina (d) e clinopiroxena (e). A Figura 51 representa um exemplar de biotite com uma forma parcialmente euédrica encontrada na camada 55-65 cm.

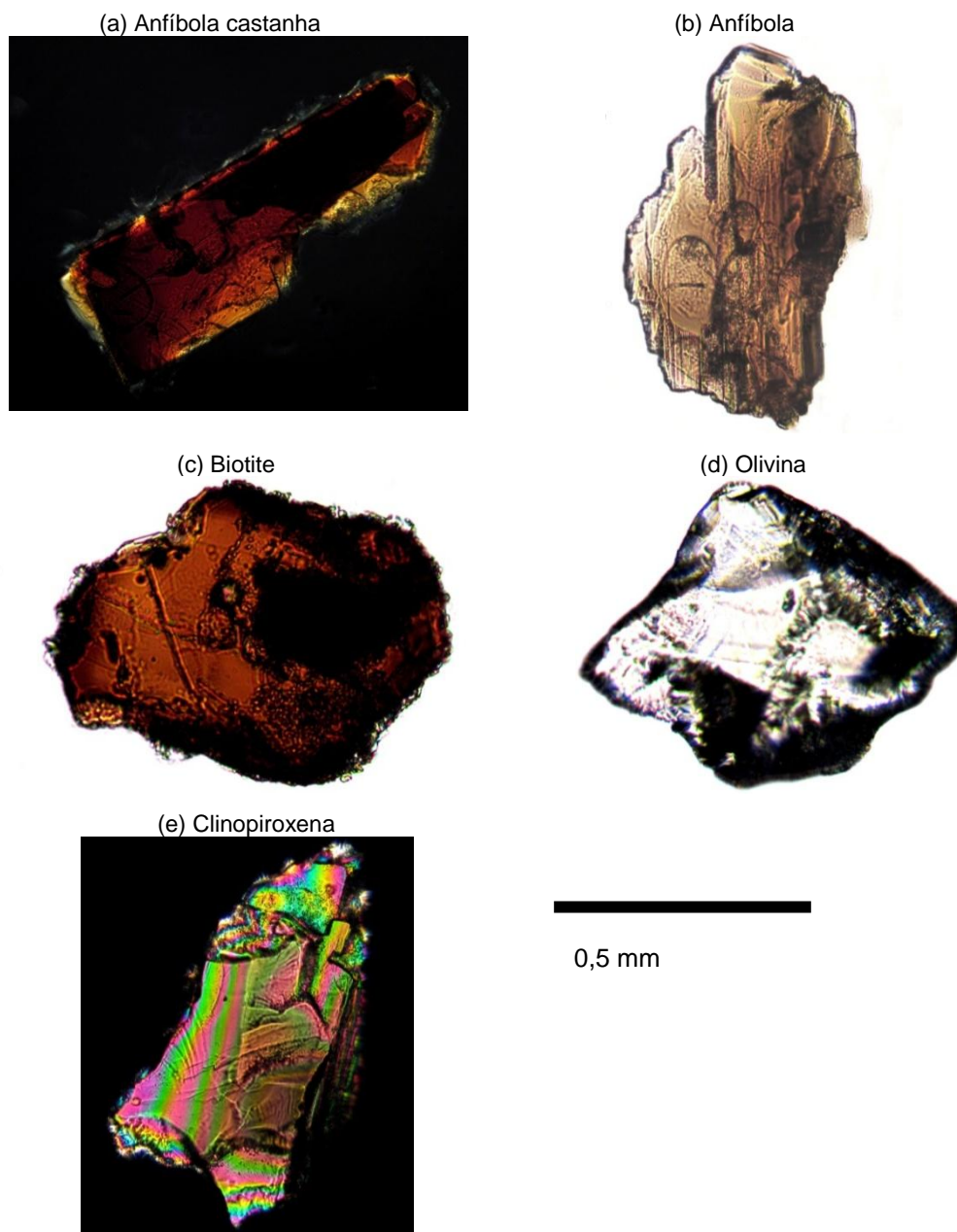


Figura 50. Aspeto de alguns minerais pesados identificados no *core* A (25-35 cm): (a) anfíbola castanha, (b) anfíbola, (c) biotite, (d) olivina e (e) clinopiroxena.

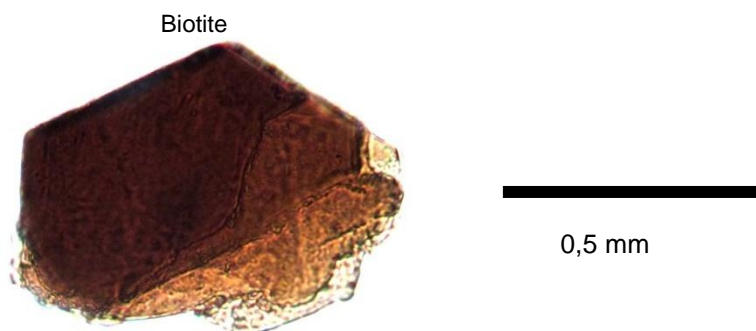


Figura 51. Biotite parcialmente euédrica identificada no *core* A (55-65 cm).

A Figura 52 apresenta o aspeto de alguns minerais pesados identificados na camada 110-120 cm do *core* A tais como a biotite (a), litoclasto (b), opaco (c) e clinopiroxena (d).

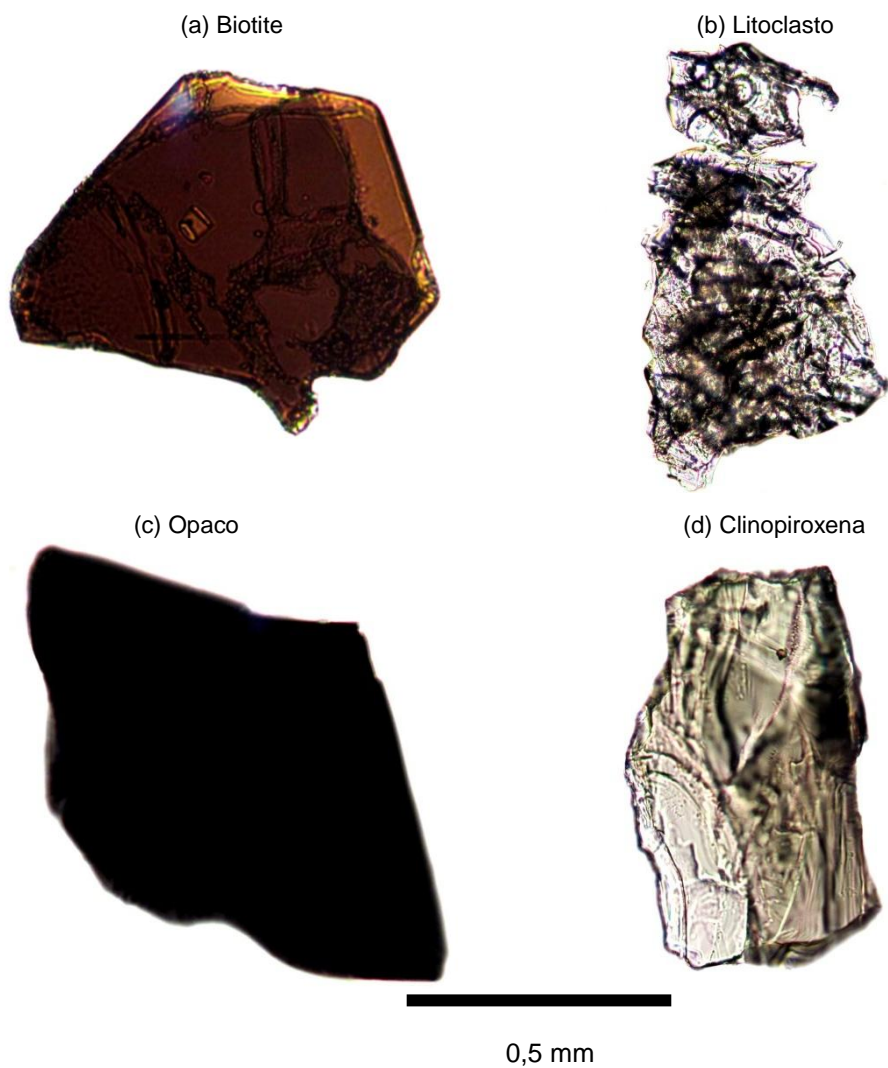


Figura 52. Aspeto de alguns minerais pesados identificados no *core* A (110-120 cm): (a) biotite, (b) litoclasto, (c) opaco e (d) clinopiroxena.

Como já foi referido, verifica-se que no *core* A, a fração fina dos sedimentos contém um sinal terrígeno compatível com uma fonte vulcânica basáltica que se traduz pela presença importante de plagioclase (15–40%) e de magnetite (9–23%) (Tabela 43). Este sinal terrígeno é consistente com o conjunto de minerais pesados identificados na fração arenosa, nomeadamente pela presença das piroxenas (32%), das olivinas (2,7%), das anfíbolas (2,0%) e da biotite (0,91%).

3.3.4. Observação microscópica da fração areia

Apresenta-se nas Figuras 53 a 59 fotografias de amostras dos *cores* A, B, C, D e E (fração areia) observadas à lupa binocular. Para o *core* A, como referido anteriormente, apenas foi fotografada a fração mineral leve (inferior a $2,89 \text{ g cm}^{-3}$) uma vez que a parte carbonatada já tinha sido destruída. Apresentam-se para este *core* diversas fotografias das frações 63 μm , 125 μm e 250 μm (Figuras 53 a 55).

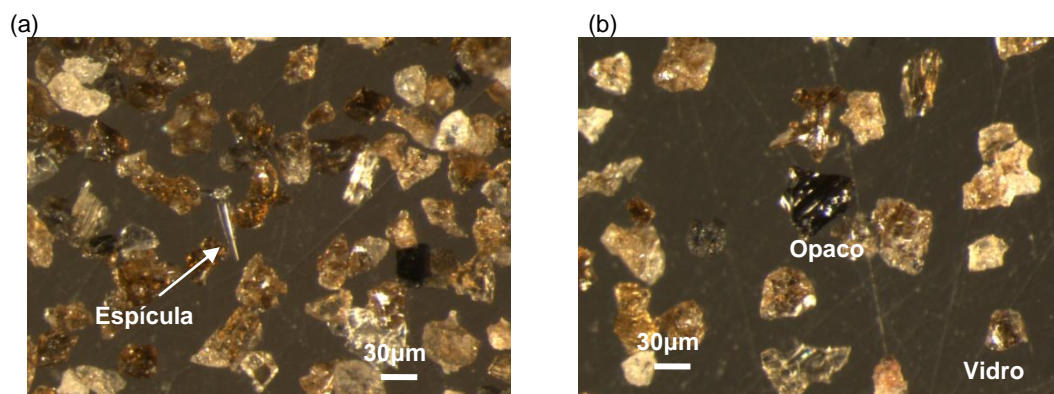


Figura 53. Aspeto do *core* A (0-10 cm; fração areia - 63 μm) (a) e (b) ampliação de 115x.

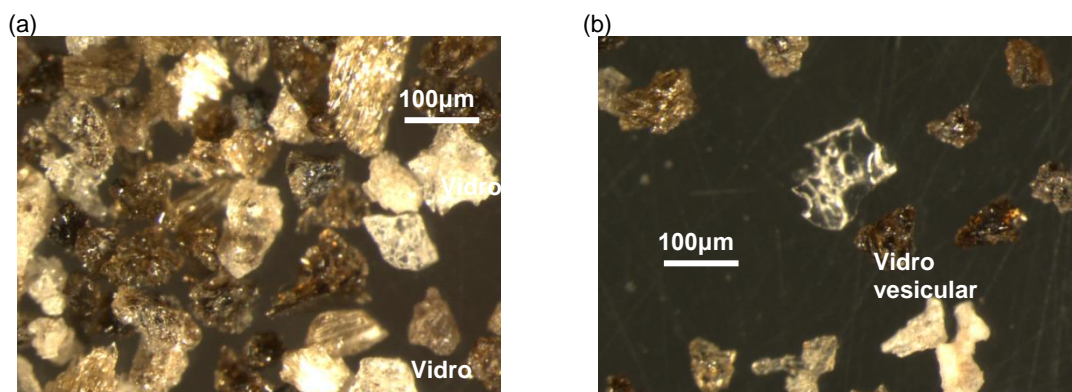


Figura 54. Aspeto do *core* A (0-10 cm; fração areia - 125 μm) (a) e (b) ampliação de 80x.

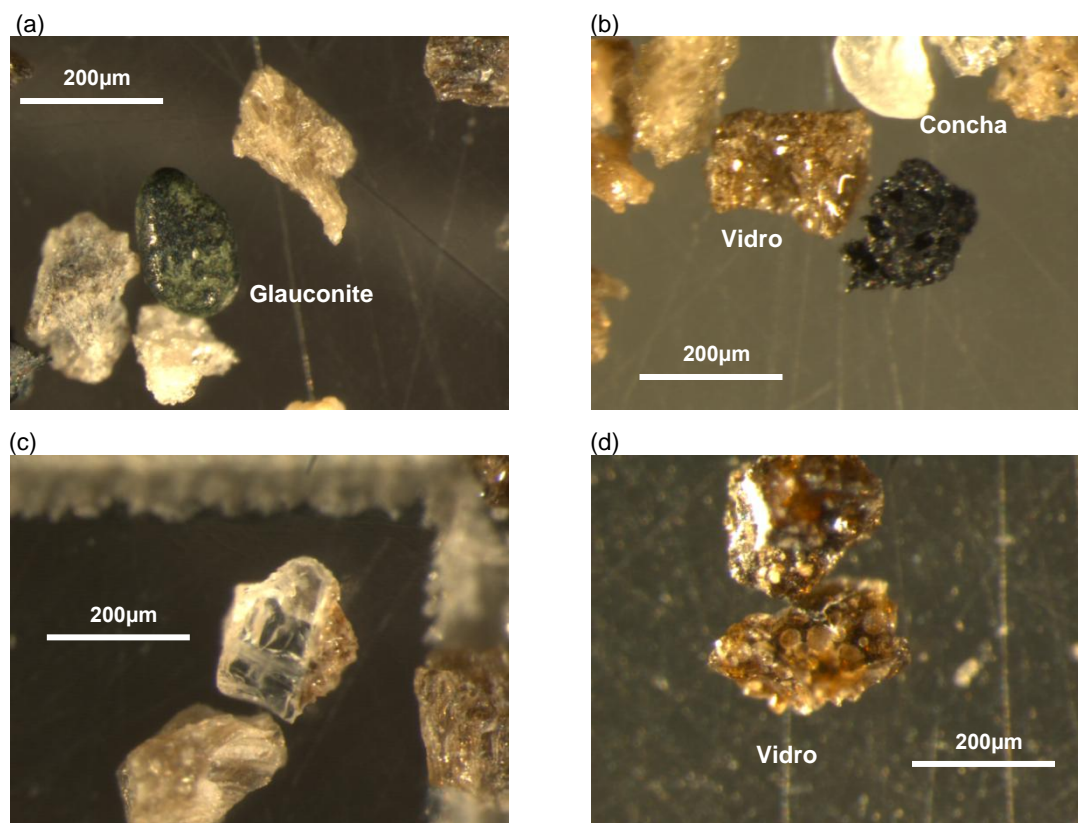
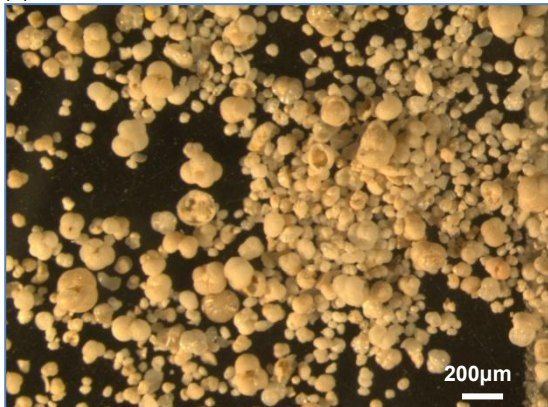


Figura 55. Aspeto do core A (0-10 cm; fração areia - 250 µm) (a) ampliação de 80x, (b) ampliação 110x, (c) e (d) ampliação de 115x.

Nas fotografias (Figuras 53 a 55) do *core A*, observa-se em todas as frações analisadas grande abundância de vidro vulcânico, confirmando a interpretação mineralógica efetuada por difratometria de raios x, que evidencia a presença de uma matriz vítrea, não cristalina. Observa-se ainda a presença de glauconite.

Nas Figuras 56 a 59 apresentam-se fotografias da fração areia ($\geq 63 \mu\text{m}$) de amostras observadas na lupa binocular com uma ampliação de 80x (*cores B a E*).

(a) Camada de 142 -148 cm



(b) Camada de 154-159 cm

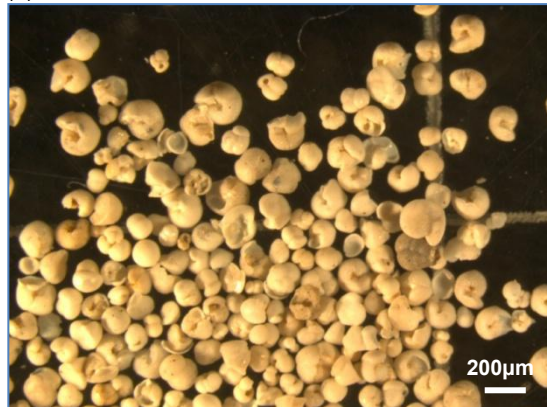


Figura 56. Aspeto do core B (fração areia) (a) camada 142-148 cm e (b) camada de 154-159 cm ampliação de 80x.

(a)



(b)

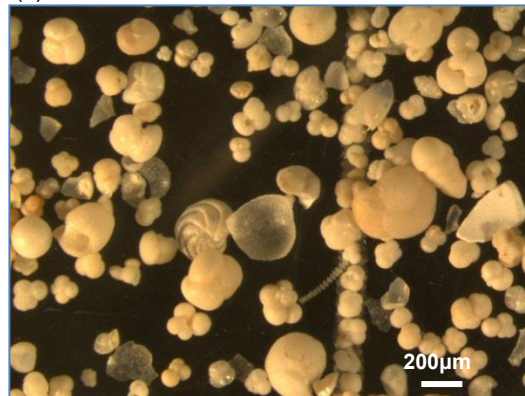
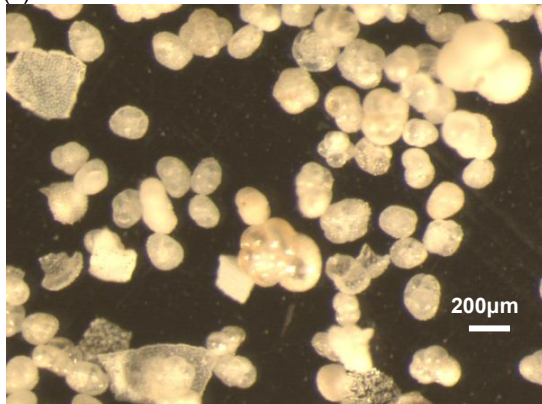


Figura 57. Aspeto do core C (fração areia) (a) e (b) camada 185-192 cm ampliação de 80x.

(a)



(b)

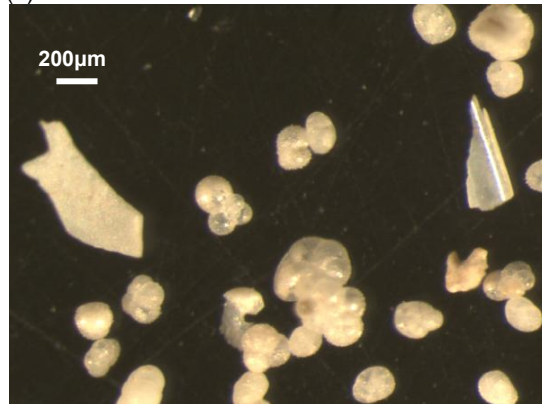


Figura 58. Aspeto do core D (fração areia) (a) e (b) camada 82-87 cm ampliação de 80x.

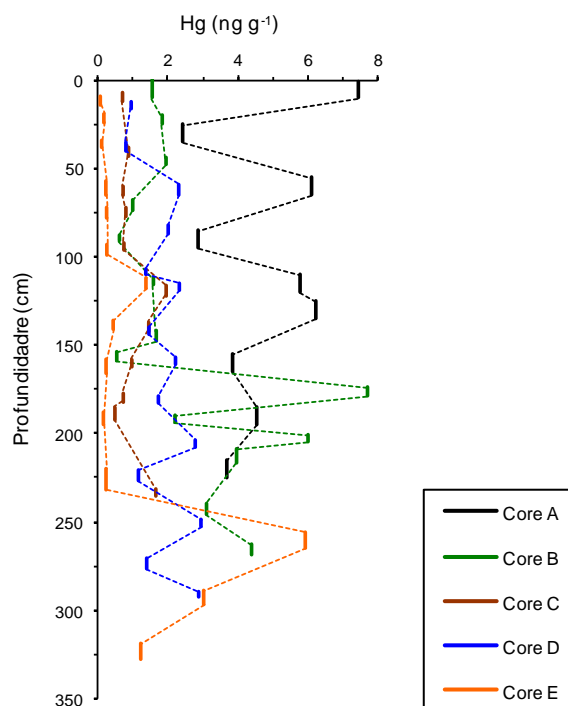


Figura 60. Distribuição vertical do Hg (ng g^{-1}) nos cores A a E.

Nos cores B, C, D e E (montes submarinos a sul do arquipélago) os perfis verticais de mercúrio são relativamente uniformes, com alguns valores mais elevados em níveis mais profundos: core B $7,7 \text{ ng g}^{-1}$ (174-179 cm) e $6,0 \text{ ng g}^{-1}$ (201-205 cm), no core C $1,6 \text{ ng g}^{-1}$ (231-235 cm), no core D $5,2 \text{ ng g}^{-1}$ (82-87 cm) e no core E $5,9 \text{ ng g}^{-1}$ (256-265 cm). Nos cores C, D e E verifica-se ainda um aumento de mercúrio a cerca de 100 cm de profundidade, com valores no core C de $1,9 \text{ ng g}^{-1}$ (116-122 cm), no core D de $5,2 \text{ ng g}^{-1}$ (82-87 cm) e no core E de $1,4 \text{ ng g}^{-1}$ (112-118 cm). A concentração de mercúrio no core A apresenta uma distribuição vertical menos uniforme, com valores a variarem entre $2,4$ e $7,4 \text{ ng g}^{-1}$. Entre os cores B a E o core B apresenta o valor máximo mais elevado ($7,8 \text{ ng g}^{-1}$) e o core E apresenta o valor mínimo mais baixo ($0,08 \text{ ng g}^{-1}$).

3.3.6. Outros metais

3.3.6.1. Concentração de metais nos sedimentos usando o método de digestão I (digestão OSPAR)

Na Tabela 50 apresenta-se o teor médio, mediana, desvio padrão (D. Padrão), mínimo e máximo para os metais Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e P e na Tabela 51 para os metais As, Ba, Be, Cr, Co, Cu, Li, Mn, Sr, V e Zn.

Tabela 50. Concentração dos metais nos sedimentos (%) usando o método de digestão I.

Parâmetro		A	B	C	D	E
Al (%)	Media	8,6	1,4	1,2	1,1	0,82
	Mediana	8,5	1,2	1,2	1,1	0,86
	D. Padrão	0,32	0,32	0,46	0,32	0,19
	Mín.-Máx.	7,9-9,0	1,0-2,0	0,56-2,2	0,57-1,7	0,43-1,1
Ca (%)	Media	11	84	103	92	91
	Mediana	11	77	98	84	86
	D. Padrão	1,6	26	24	33	15
	Mín.-Máx.	9,4-14	54-128	72-158	57-186	71-117
Fe (%)	Media	5,8	0,35	0,27	0,25	0,14
	Mediana	5,8	0,32	0,28	0,26	0,094
	D. Padrão	0,34	0,10	0,11	0,11	0,095
	Mín.-Máx.	5,3-6,3	0,23-0,51	0,11-0,43	0,073-0,47	0,052-0,31
K (%)	Media	2,6	0,41	0,43	0,26	0,20
	Mediana	2,6	0,41	0,34	0,24	0,20
	D. Padrão	0,16	0,094	0,30	0,095	0,050
	Mín.-Máx.	2,3-2,8	0,26-0,54	0,22-1,3	0,12-0,48	0,096-0,28
Mg (%)	Media	2,7	0,42	0,49	0,41	0,42
	Mediana	2,7	0,43	0,48	0,37	0,39
	D. Padrão	0,19	0,075	0,088	0,13	0,074
	Mín.-Máx.	2,4-3,0	0,32-0,59	0,38-0,66	0,28-0,78	0,31-0,55
Na (%)	Media	3,9	1,5	1,5	1,3	1,2
	Mediana	3,9	1,5	1,4	1,1	1,1
	D. Padrão	0,24	0,14	0,29	0,27	0,29
	Mín.-Máx.	3,4-4,2	1,3-1,9	1,1-2,2	0,99-1,9	0,87-1,7
P (%)	Media	0,37	0,035	0,049	0,032	0,038
	Mediana	0,37	0,036	0,050	0,031	0,038
	D. Padrão	0,014	0,006	0,006	0,003	0,007
	Mín.-Máx.	0,34-0,39	0,022-0,045	0,039-0,056	0,025-0,039	0,025-0,048

Mín. – Mínimo, Máx. – Máximo. Alumínio (Al), cálcio (Ca), ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg) sódio (Na) e fósforo (P).

Tabela 51. Concentração de metais nos sedimentos (mg kg^{-1}) usando o método de digestão I.

Parâmetro		A	B	C	D	E
As (mg kg^{-1})	Media	2,8	1,6	1,8	1,2	1,3
	Mediana	2,9	1,6	1,6	1,3	1,2
	D. Padrão	0,79	0,33	0,42	0,34	0,48
	Mín.-Máx.	1,8-3,9	0,83-2,0	1,3-2,9	0,54-1,8	0,74-2,1
Ba (mg kg^{-1})	Media	782	611	414	334	207
	Mediana	791	577	435	251	197
	D. Padrão	40	268	132	298	120
	Mín.-Máx.	693-826	179-1061	183-602	154-1316	90-542
Be (mg kg^{-1})	Media	0,52	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
	Mediana	0,52	—	—	—	—
	D. Padrão	0,044	—	—	—	—
	Mín.-Máx.	0,46-0,61	—	—	—	—
Co (mg kg^{-1})	Media	<0,4	2,3	2,9	2,1	2,3
	Mediana	—	2,3	2,9	2,1	2,2
	D. Padrão	—	0,90	1,2	0,55	0,89
	Mín.-Máx.	—	<0,4-3,6	<0,4-4,5	1,3-3,1	0,69-4,0
Cr (mg kg^{-1})	Media	24	7,9	5,7	6,4	4,0
	Mediana	21	7,4	4,9	6,0	4,0
	D. Padrão	7,9	2,6	2,4	2,8	1,2
	Mín.-Máx.	16-39	3,4-12	3,7-12	2,4-11	2,1-6,0
Cu (mg kg^{-1})	Media	22	23	15	18	12
	Mediana	22	23	15	20	11
	D. Padrão	1,4	4,8	3,4	4,5	2,5
	Mín.-Máx.	20-24	13-28	9,8-23	9,9-24	8,6-17
Li (mg kg^{-1})	Media	11	7,6	6,1	6,5	4,4
	Mediana	10	7,4	5,8	6,3	4,6
	D. Padrão	1,0	1,7	2,2	1,7	0,97
	Mín.-Máx.	9,8-13	5,4-11	1,9-11	3,7-9,1	2,9-5,7
Mn (mg kg^{-1})	Media	1311	345	268	248	183
	Mediana	1317	348	263	252	173
	D. Padrão	55	73	49	58	45
	Mín.-Máx.	1213-1395	204-441	193-348	139-339	85-252
Sr (mg kg^{-1})	Media	893	2382	2591	2475	2498
	Mediana	886	2232	2642	2325	2556
	D. Padrão	42	716	554	917	412
	Mín.-Máx.	847-940	1613-3746	1565-3384	1454-4900	1731-3098
V (mg kg^{-1})	Media	151	12	8,7	7,5	4,1
	Mediana	151	11	7,5	7,0	3,9
	D. Padrão	11	3,4	3,7	2,8	1,7
	Mín.-Máx.	129-164	6,1-18	5,2-19	2,7-12	2,1-8,1
Zn (mg kg^{-1})	Media	88	14	12	10	6,5
	Mediana	87	14	11	9,9	6,1
	D. Padrão	1,8	3,4	5,1	3,2	1,8
	Mín.-Máx.	86-91	8,0-20	7,0-23	5,1-16	4,6-9,7

Mín. – Mínimo, Máx. – Máximo. Arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), lítio (Li), manganês (Mn), estrôncio (Sr), vanádio (V) e zinco (Zn).

Nas Figuras 61 (Al, Fe e Mn), 62 (As, Zn e Cr), 63 (Cu), 64 (Ba), 65 (V), 66 (Li), 67 (K, Mg, P e Na), 68 (Co e Be) e 69 (Ca e Sr) apresenta-se a distribuição vertical dos elementos quantificados de modo a ser efetuada uma comparação dos perfis em profundidade nos diferentes *cores*.

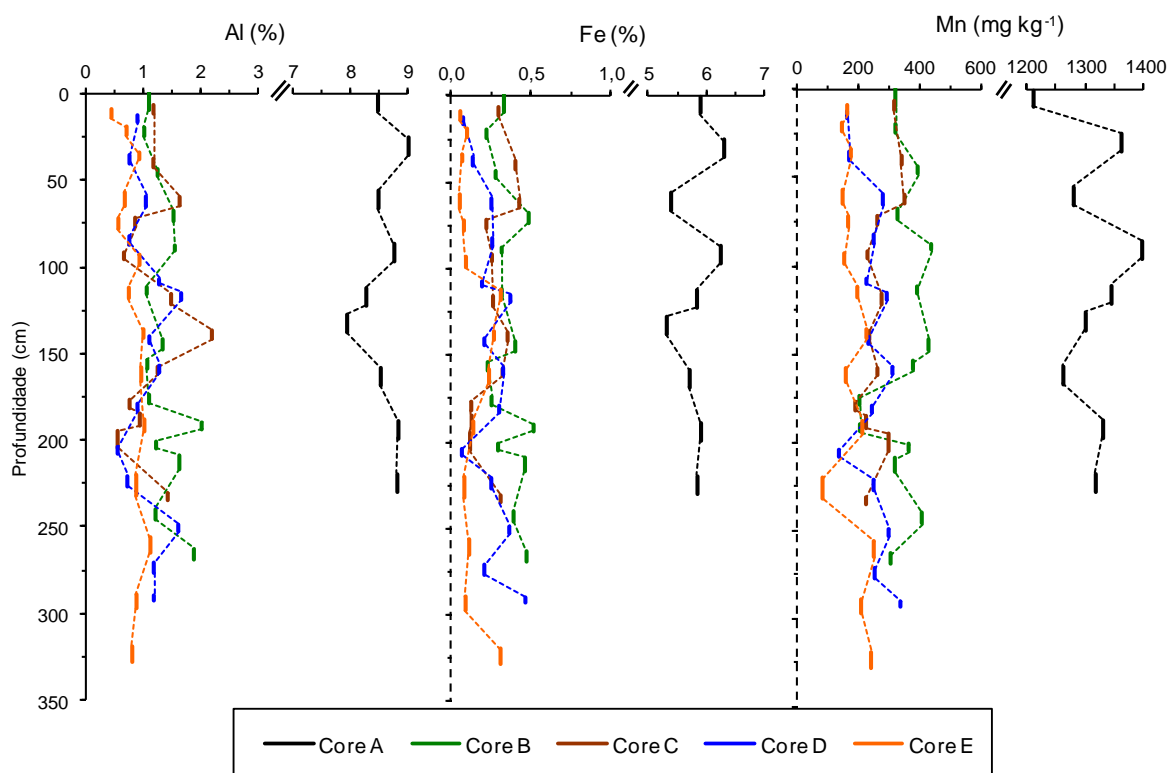


Figura 61. Distribuição vertical do Al, Fe (%) e Mn (mg kg⁻¹) nos *cores* usando o método de digestão I.

No *core* A a percentagem de elementos de origem detrítica (Al, Fe e Mn) varia entre 7,9-9,0% (Al), 5,3-6,3% (Fe) e 1213-1395 mg kg⁻¹ (Mn). Este local está próximo da crista da Terceira e do banco D. João de Castro. Nos *cores* B a E o Al varia entre 0,43 e 2,2%, o Fe varia entre 0,052 e 0,51% e o Mn varia entre 85 e 441 mg kg⁻¹.

Observa-se uma ligeira diminuição de Al, Fe e Mn entre os *cores* B, C, D e E, em relação ao *core* A, possivelmente relacionado com o aumento da distância destes pontos de amostragem às ilhas dos Açores (ponto de amostragem A) e à Crista Média Atlântica.

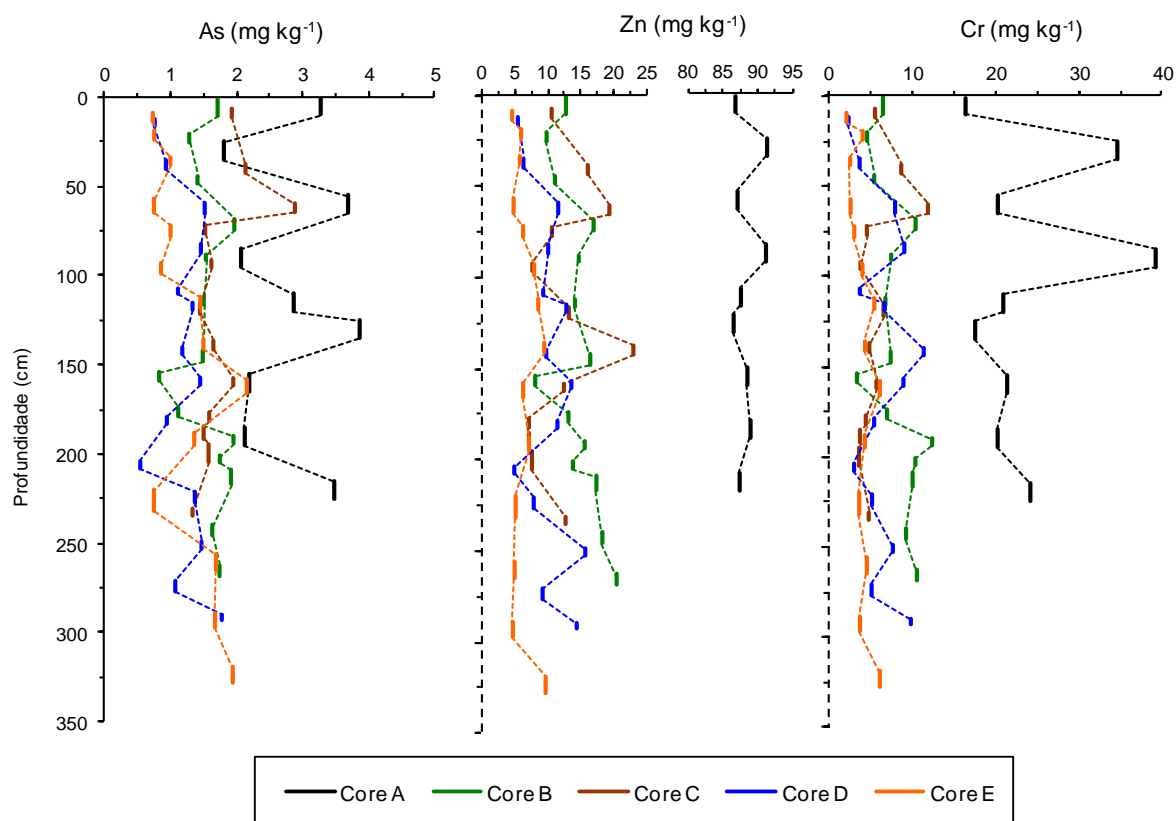


Figura 62. Distribuição vertical do As, Zn e Cr (mg kg⁻¹) nos *cores* usando o método de digestão I.

A distribuição vertical do As, Zn e Cr apresenta alguma heterogeneidade vertical em todos os *cores*, independentemente dos valores, que são sempre superiores no *core* A.

No *core* A o As varia entre 1,8 e 3,9 mg kg⁻¹ apresentando um valor médio de 2,8 mg kg⁻¹. Nos outros *cores* varia entre 0,54 e 2,9 mg kg⁻¹ sendo o valor médio de 1,5 mg kg⁻¹. O Zn no *core* A varia entre 86 e 91 mg kg⁻¹ com um valor médio de 88 mg kg⁻¹ e nos outros *cores* entre 4,6 e 23 mg kg⁻¹ e o valor médio de 11 mg kg⁻¹. O Cr varia entre 16 e 39 mg kg⁻¹ no *core* A com um valor médio de 24 mg kg⁻¹ e nos outros *cores* varia entre 2,1 e 12 mg kg⁻¹ e o valor médio de 6,0 mg kg⁻¹.

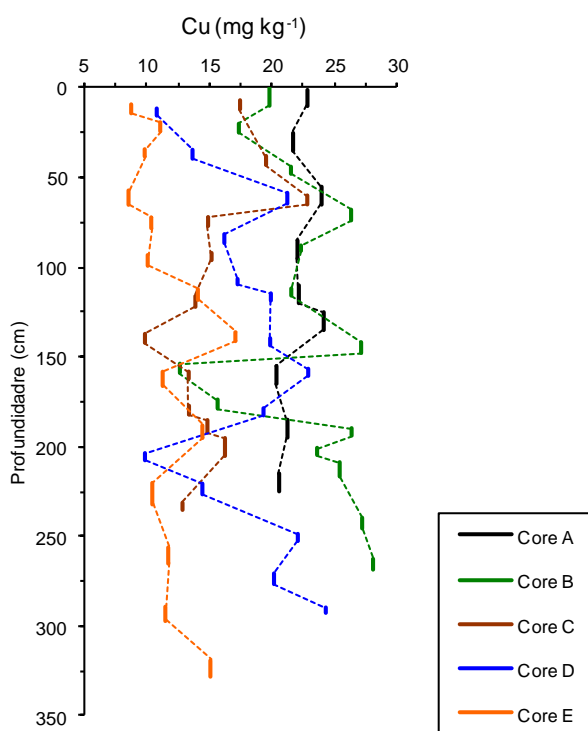


Figura 63. Distribuição vertical do Cu (mg kg^{-1}) nos cores usando o método de digestão I.

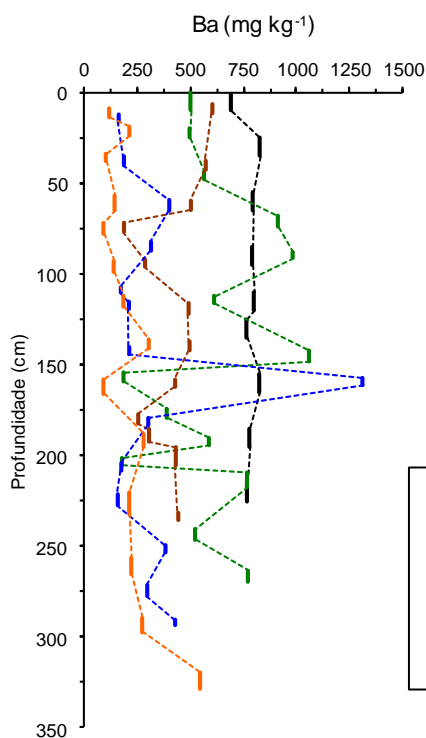


Figura 64. Distribuição vertical do Ba (mg kg^{-1}) nos cores usando o método de digestão I.

A distribuição vertical do Cu no core A é relativamente homogênea ao longo de todo o core, com um valor médio de 22 mg kg^{-1} e uma variação entre 20 e 24 mg kg^{-1} . O core B apresenta um valor médio muito semelhante ao core A (23 mg kg^{-1}) e uma variação entre 13 e 28 mg kg^{-1} . Os cores C, D e E apresentam uma variação em Cu entre $8,6$ e 24 mg kg^{-1} .

A distribuição vertical do Ba no core A é homogênea com uma variação entre 693 e 826 mg kg^{-1} . Para o core B verifica-se alguma variação com a profundidade, com valores a variarem entre 179 e 1061 mg kg^{-1} . Para os cores C, D e E as concentrações de Ba são muito semelhantes com uma variação entre 90 e 602 mg kg^{-1} . Regista-se uma exceção no core D 1316 mg kg^{-1} (camada 157-161 cm).

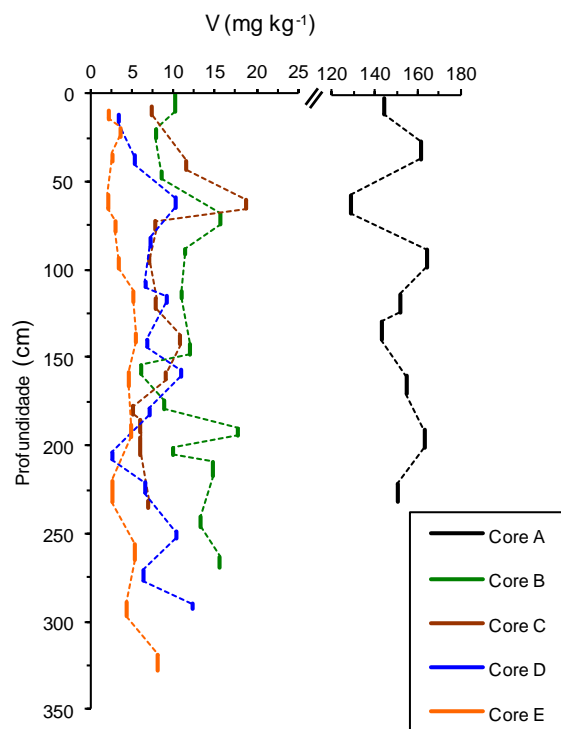


Figura 65. Distribuição vertical do V (mg kg^{-1}) nos cores usando o método de digestão I.

As concentrações do V nos sedimentos localizados no *core A* variam entre 129 e 164 mg kg^{-1} (valor médio de 151 mg kg^{-1}). Nos *cores B, C, D e E* as concentrações médias de V são respectivamente 12, 8,7, 7,5 e 4,1 mg kg^{-1} , variando os valores entre 2,1 e 19 mg kg^{-1} .

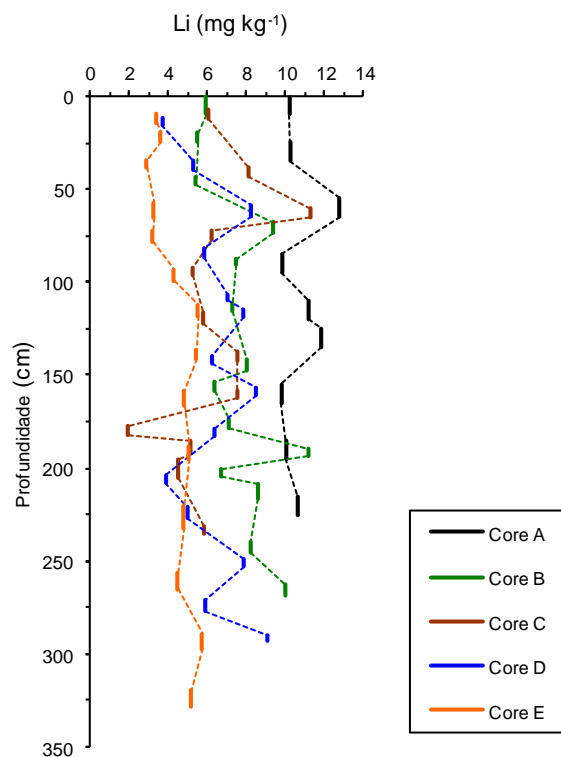


Figura 66. Distribuição vertical do Li (mg kg^{-1}) nos cores usando o método de digestão I.

No *core A* o Li apresenta valores a variarem entre 9,8 e 13 mg kg^{-1} e com um valor médio de 11 mg kg^{-1} . Nos montes submarinos (*cores B a E*) os valores variam entre 1,9 a 11 mg kg^{-1} com um valor médio de 6,2 mg kg^{-1} . O Li apresenta o mesmo comportamento que o Al, Fe e Mn, embora as diferenças entre os *cores* não sejam tão relevantes.

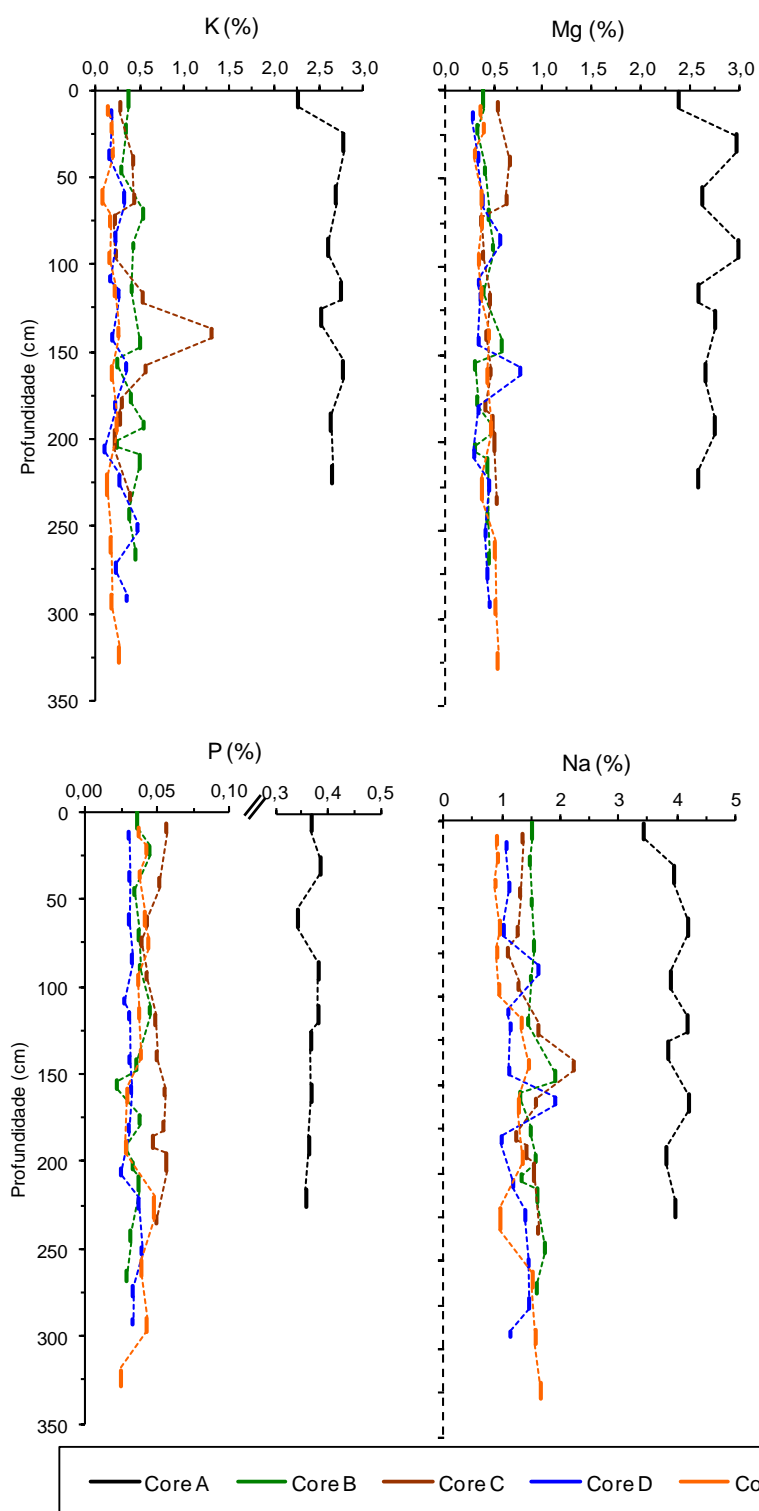


Figura 67. Distribuição vertical do K, Mg, P e Na (%) nos *cores* usando o método de digestão I.

A distribuição vertical de K, Mg, P e Na indica concentrações mais elevadas no *core* A e menores nos *cores* B, C, D e E.

No *core* A o K, Mg, P e Na apresentam um valor médio de 2,6%, 2,7%, 0,37% e de 3,9%, respetivamente, variando entre 2,3-2,8% para o K, 2,4-3,0% para o Mg, 0,34-0,39% para o P e entre 3,4-4,2% para o Na. Nos *cores* B a E o K varia entre 0,096-1,3%, o Mg entre 0,28-0,78%, o P entre 0,022-0,056% e o Na entre 0,87-2,2% sendo o valor médio 0,33%, 0,44%, 0,039% e 1,4%, respetivamente.

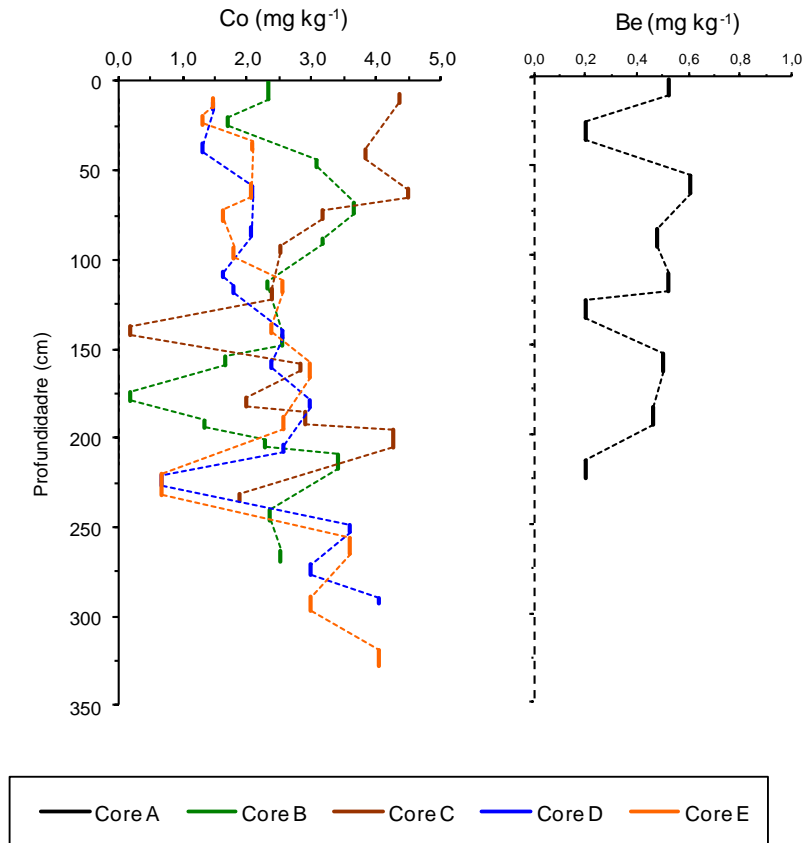


Figura 68. Distribuição vertical do Co e Be (mg kg^{-1}) nos *cores* usando o método de digestão I.

Para o *core* A, a concentração de Co é inferior ao limite de quantificação do método (< 0,4 mg kg^{-1}). Nos *cores* B, C, D e E, as concentrações de Co apresentam um valor médio de 2,4 mg kg^{-1} , variando entre < 0,4 e 4,5 mg kg^{-1} . Para o *core* A as concentrações de Be são baixas, variando entre 0,46 e 0,61 mg kg^{-1} . Nos *cores* B, C, D e E, as concentrações de Be são inferiores ao limite de quantificação (< 0,4 mg kg^{-1}).

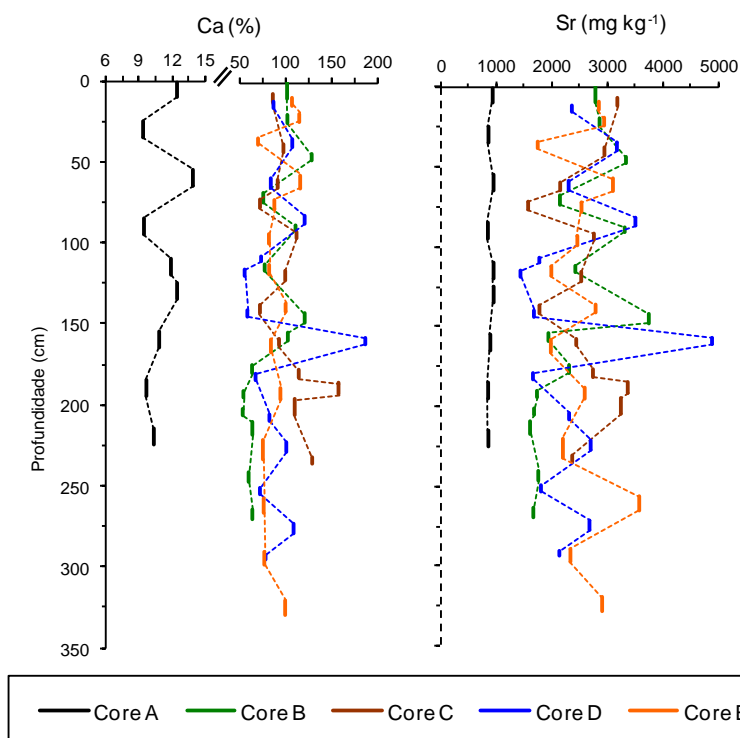


Figura 69. Distribuição vertical do Ca (%) e Sr (mg kg⁻¹) nos cores usando o método de digestão I.

O Ca e o Sr apresentam uma distribuição diferente da dos elementos anteriores, uma vez que os valores mais baixos são registados no *core* A e os mais elevados são observados nos outros locais de amostragem. A concentração de Ca no *core* A varia entre 9,4 e 14%. Nos *cores* B a E os valores variam entre 54 e 186%. A concentração de Sr no *core* A varia entre 847 e 940 mg kg⁻¹. Nos *cores* B a E os valores variam entre 1454 e 4900 mg kg⁻¹. Verifica-se assim, que o ponto de amostragem A, localizado na crista da Terceira, apresenta valores de Ca e Sr inferiores aos outros locais de amostragem, enquanto as concentrações de Al, K, Fe, P, Zn, V, As, Na, Mg, Mn, Cr, Li e Ba são mais elevadas.

3.3.6.2. Concentração de metais nos sedimentos usando o método de digestão II (digestão EPA)

Foram quantificados os elementos Al, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn após digestão dos sedimentos usando o método II. Na Tabela 52 apresenta-se o teor médio, mediana, desvio padrão (D. Padrão), mínimo e máximo para os metais Al, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn. Na Figura 70 apresenta-se a distribuição vertical dos mesmos metais.

Tabela 52. Concentração de metais nos sedimentos (% e mg kg⁻¹) usando o método de digestão II.

Parâmetro		A	B	C	D	E
Al (%)	Media	2,2	0,83			
	Mediana	2,9	0,68	—	—	—
	D. Padrão	1,3	0,45			
	Mín.-Máx.	0,28-3,5	0,52-2,2			
Cu (mg kg ⁻¹)	Media	14	24	14	17	13
	Mediana	14	24	14	18	12
	D. Padrão	3,4	4,8	2,9	4,1	2,4
	Mín.-Máx.	6,8-20	14-31	9,7-21	9,9-23	9,0-18
Fe (%)	Media	1,8	0,42	0,28	0,28	0,16
	Mediana	2,2	0,42	0,25	0,27	0,15
	D. Padrão	1,1	0,12	0,11	0,10	0,060
	Mín.-Máx.	0,20-3,0	0,26-0,63	0,18-0,59	0,11-0,45	0,080-2,9
Ni (mg kg ⁻¹)	Media	10	7,4	6,0	5,5	4,5
	Mediana	7,7	7,4	6,1	5,5	4,4
	D. Padrão	5,0	1,3	2,2	1,9	1,2
	Mín.-Máx.	3,8-17	4,7-9,1	<2-10	2,3-8,7	2,7-6,4
Pb (mg kg ⁻¹)	Media	2,5	<2	<2	<2	<2
	Mediana	1,0				
	D. Padrão	3,1				
	Mín.-Máx.	<2-7,4				
Zn (mg kg ⁻¹)	Media	28	10	7,8	7,0	3,8
	Mediana	33	10	7,2	6,8	3,6
	D. Padrão	14	3,2	3,6	3,0	1,9
	Mín.-Máx.	5,6-41	4,8-16	4,1-16	2,3-13	<2-6,8

Mín. – Mínimo, Máx. – Máximo. Alumínio (Al), cobre (Cu), ferro (Fe), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn).

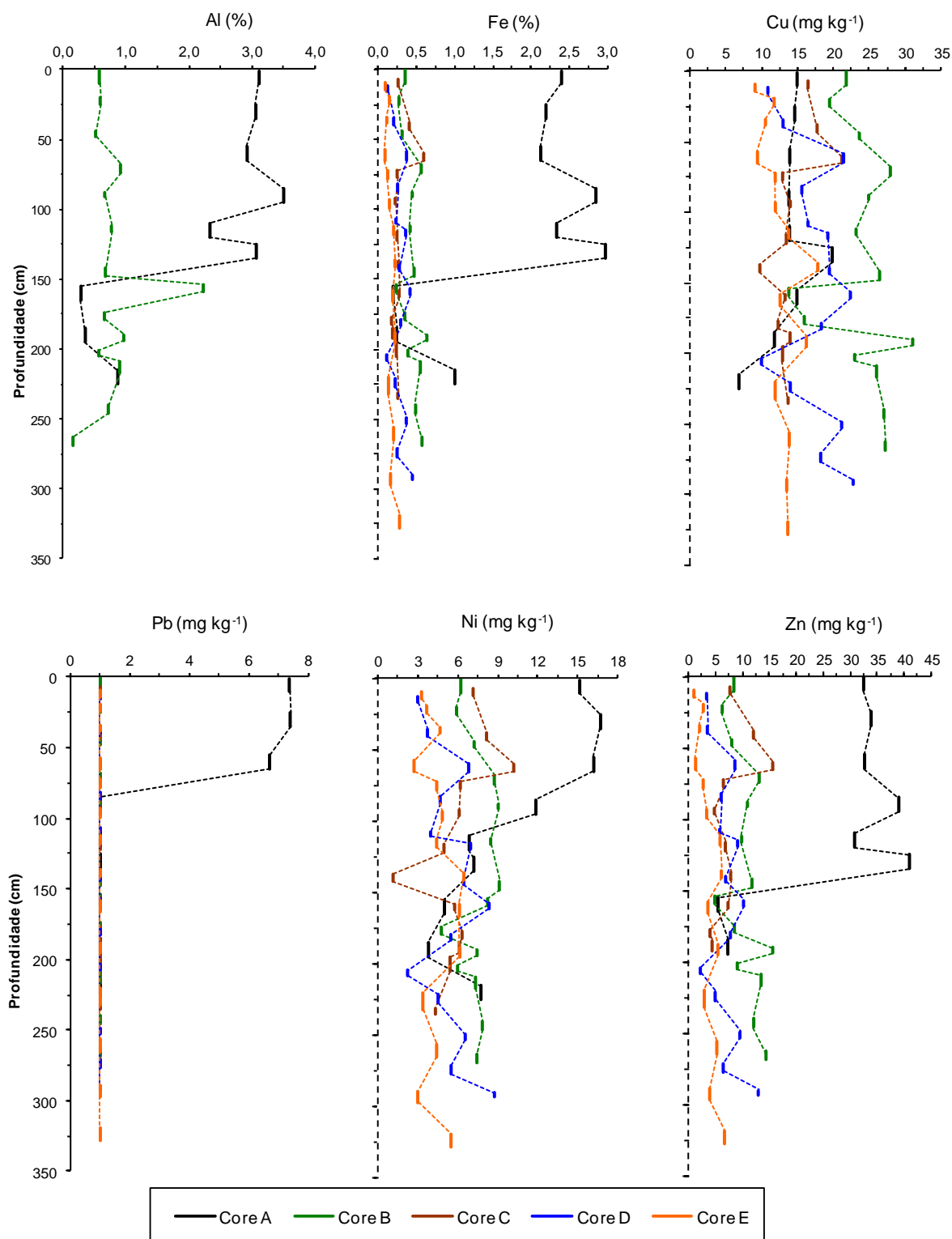


Figura 70. Distribuição vertical de Al, Fe (%), Cu, Ni e Zn (mg kg⁻¹) nos diversos cores usando o método de digestão II.

Para todos os locais de amostragem as concentrações de Cd foram sempre inferiores ao limite de quantificação do método (< 0,2 mg kg⁻¹); as concentrações de Pb

também foram inferiores ao limite de quantificação do método ($< 2 \text{ mg kg}^{-1}$) para os *cores* B a E. As concentrações de Al e Fe são mais elevadas no *core* A (com valores médios de 2,2% e 1,8%, respetivamente), do que nos restantes *cores*, cujos valores médios são 0,83% para o Al no *core* B e 0,42%, 0,28%, 0,28% e 0,16% para o Fe nos *cores* B, C, D e E, respetivamente. De referir ainda, que no *core* A o Al e o Fe decrescem a partir da camada 150 cm, para valores de 0,50% e 0,40%, respetivamente.

O Cu apresenta um valor médio de 14 mg kg^{-1} variando entre 6,8 e 20 mg kg^{-1} no *core* A. O *core* B apresenta um valor médio de 24 mg kg^{-1} e uma variação entre 14 e 31 mg kg^{-1} . Os *cores* C, D e E apresentam uma variação em Cu entre 9,0 e 23 mg kg^{-1} . Para todos os locais de amostragem as concentrações de Cd foram sempre inferiores ao limite de quantificação do método ($< 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$).

A distribuição vertical de Ni nos *cores* B, C, D e E evidencia variações < 2 e 10 mg kg^{-1} (Ni), enquanto o Pb apresenta sempre valores inferiores ao limite de quantificação do método ($< 2 \text{ mg kg}^{-1}$). No *core* A, estes elementos apresentam valores mais elevados na camada inicial, até 35 cm (máximo de 17 mg kg^{-1} para o Ni e $7,4 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Pb), diminuindo depois com a profundidade. A distribuição vertical do Zn apresenta alguma heterogeneidade ao longo de todos os *cores*, com valores superiores no *core* A nas primeiras camadas. O Zn no *core* A varia entre 5,6 e 41 mg kg^{-1} e nos outros *cores* entre < 2 e 16 mg kg^{-1} .

3.3.6.3. Concentração de metais nos sedimentos usando o método de digestão III (digestão com HCl)

Na Tabela 53 apresenta-se o teor médio, mediana, desvio padrão (D. Padrão), mínimo e máximo para os elementos Al, Fe, As, Cr, Cu, Li, Mn, Ni e Zn e nas Figuras 71 e 72 apresenta-se a distribuição vertical dos elementos Al, Fe e Mn e do As, Cr, Cu, Li, Ni e Zn nos diferentes *cores*.

Tabela 53. Concentração de metais nos sedimentos (% e mg kg⁻¹) usando o método de digestão III.

Parâmetro		A	B	C	D	E
Al (%)	Media	1,7	0,12	0,067	0,062	0,036
	Mediana	1,7	0,11	0,061	0,061	0,035
	D. Padrão	0,17	0,037	0,019	0,018	0,009
	Mín.-Máx.	1,6-2,2	0,050-0,18	0,047-0,10	0,032-0,099	0,024-0,050
Fe (%)	Media	1,7	0,071	0,046	0,042	0,026
	Mediana	1,7	0,076	0,045	0,043	0,027
	D. Padrão	0,15	0,019	0,012	0,013	0,011
	Mín.-Máx.	1,5-2,0	0,034-0,094	0,026-0,070	0,023-0,063	0,011-0,048
As (mg kg⁻¹)	Media	1,2	0,25	0,43	0,28	0,26
	Mediana	1,0	0,23	0,42	0,29	0,24
	D. Padrão	0,48	0,066	0,11	0,075	0,14
	Mín.-Máx.	0,71-2,2	0,16-0,36	0,20-0,60	0,15-0,43	0,087-0,47
Cr (mg kg⁻¹)	Media	3,9	<2	<2	<2	<2
	Mediana	3,8				
	D. Padrão	0,76				
	Mín.-Máx.	2,7-5,0				
Cu (mg kg⁻¹)	Media	10	14	9,1	11	8,5
	Mediana	10	15	8,9	11	8,2
	D. Padrão	1,2	2,8	1,5	2,1	1,7
	Mín.-Máx.	9,0-13	6,2-16	6,3-11	6,7-14	6,2-12
Mn (mg kg⁻¹)	Media	878	142	83	78	56
	Mediana	829	130	82	79	54
	D. Padrão	163	44	21	20	15
	Mín.-Máx.	682-1208	102-268	55-121	42-111	35-84
Ni (mg kg⁻¹)	Media	3,1	3,1	2,7	2,2	1,5
	Mediana	2,9	3,0	2,6	2,4	1,0
	D. Padrão	0,38	0,60	0,54	1,1	0,79
	Mín.-Máx.	2,7-3,6	2,0-4,3	2,1-3,9	<2-4,3	<2-3,0
Zn (mg kg⁻¹)	Media	27	5,9	5,6	5,4	4,7
	Mediana	26	6,0	5,5	5,3	4,2
	D. Padrão	2,9	0,82	1,0	0,94	0,93
	Mín.-Máx.	24-34	3,9-7,1	4,3-7,7	3,9-7,2	3,7-6,2

Mín. – Mínimo, Máx. – Máximo. Alumínio (Al), ferro (Fe), arsênio (As), crômio (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni) e zinco (Zn).

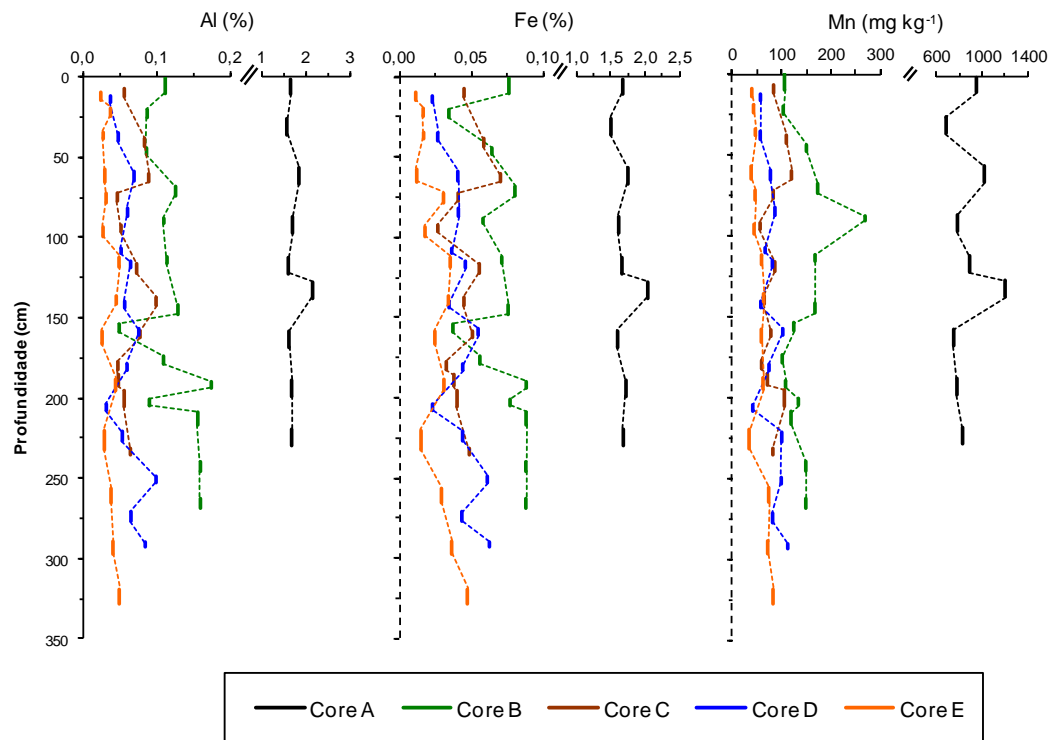


Figura 71. Distribuição vertical de Al, Fe (%), e Mn (mg kg⁻¹) nos *cores* usando o método de digestão III.

Para todos os locais de amostragem as concentrações de Cd e de Pb foram sempre inferiores ao limite de quantificação do método ($< 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e $< 2 \text{ mg kg}^{-1}$, respetivamente). As concentrações de Al, Fe, Mn, As, Cr, e Zn são mais elevadas no *core A* do que nos restantes *cores*. As percentagens de Al, Fe e Mn para o *core A* variam respetivamente entre 1,6-2,2%, 1,5-2,0% e 682-1208 mg kg⁻¹, enquanto para os restantes *cores* variam entre 0,024-0,18%, 0,011-0,094% e 35-268 mg kg⁻¹, respetivamente.

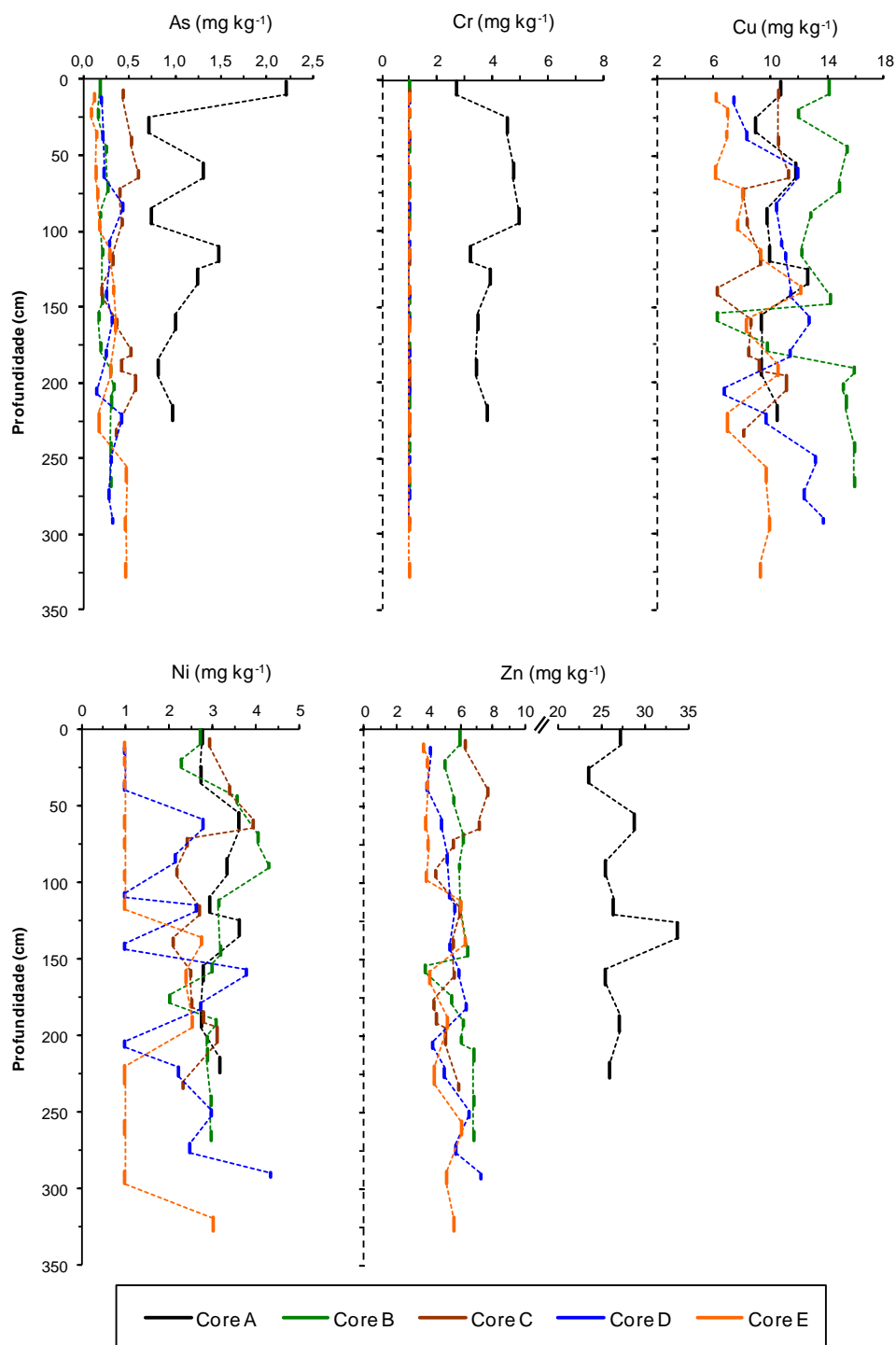


Figura 72. Distribuição vertical de As, Cr, Cu, Li, Pb, Ni e Zn (mg kg⁻¹) nos *cores* (método de digestão III).

O Cr nos *cores* B, C, D e E apresenta valores inferiores ao limite de quantificação do método (< 2 mg kg⁻¹), e no *core* A apresenta valores entre 2,7-5,0 mg kg⁻¹. O Cu e o Li apresentam valores da mesma ordem de grandeza em todos os *cores*, com uma variação entre 6,2 e 16 mg kg⁻¹ e entre 5,2 e 17 mg kg⁻¹, respectivamente. O Ni apresenta valores

médios que diminuem do *core* A para os restantes, apresentando um valor médio de $3,1 \text{ mg kg}^{-1}$ no *core* A e $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ no *core* E.

3.3.6.4. Concentração de sílica nos sedimentos usando o método de digestão IV

Na Tabela 54 apresenta-se o teor médio, mediana, desvio padrão (D. Padrão), mínimo e máximo para o Si e na Figura 73 apresenta-se a distribuição vertical do Si nos diferentes *cores*.

Tabela 54. Concentração de Si nos sedimentos (%) usando o método de digestão IV.

Parâmetro	A	B	C	D	E
Media	21	2,7	2,1	1,9	1,2
Mediana	22	2,6	1,5	1,9	1,0
D. Padrão	2,6	0,98	1,6	0,72	0,69
Mín.-Máx.	17-25	1,0-4,3	1,0-6,7	0,79-3,0	0,50-3,0

Mín. – Mínimo, Máx. – Máximo. Silício (Si).

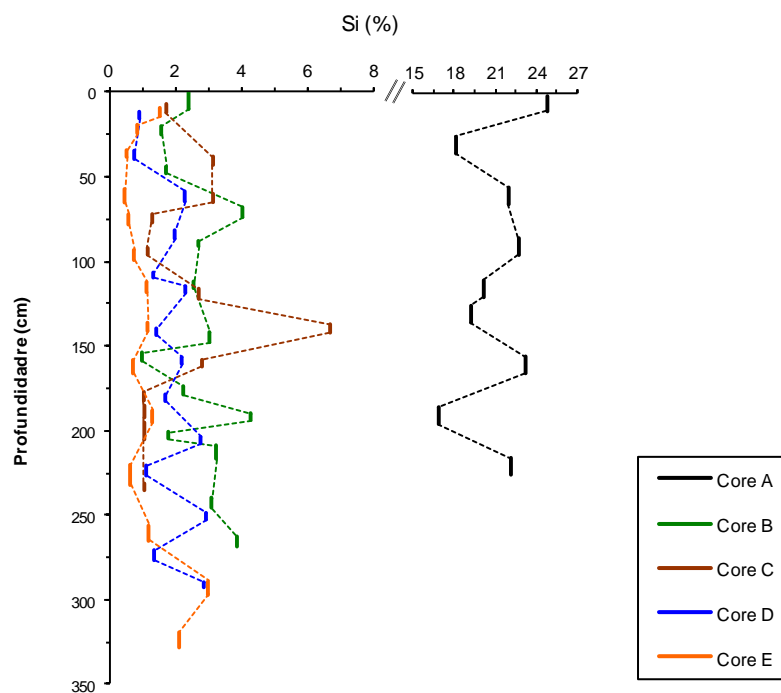


Figura 73. Distribuição vertical do Si (%) nos *cores* usando o método de digestão IV.

As concentrações de Si mais elevadas foram encontradas no *core* A, variando entre 17-25%. Nos restantes *cores* os valores médios são de 2,7% para o *core* B, 2,1% para o *core* C, 1,9% para o *core* D e 1,2% para o *core* E, encontrando-se no *core* C o valor mais elevado de Si (6,7%).

3.3.6.5. Concentração de terras raras nos sedimentos usando o método de digestão V

Na Tabela 55 apresenta-se o teor médio, mediana, desvio padrão (D. Padrão), mínimo e máximo para o Ce, Dy, Er, Gd, La, Nd, Pr, Sm e Yb.

Tabela 55. Concentração de terras raras nos sedimentos (mg kg^{-1}) usando o método de digestão V.

Parâmetro		A	B	C	D	E
Ce (mg kg^{-1})	Media	85	<5	<5	<5	<5
	Mediana	86	—	—	—	—
	D. Padrão	12	—	—	—	—
	Mín.-Máx.	64-102	—	—	—	—
Dy (mg kg^{-1})	Media	8,9	<5	<5	<5	<5
	Mediana	9,4	—	—	—	—
	D. Padrão	1,2	—	—	—	—
	Mín.-Máx.	6,6-10	—	—	—	—
Er (mg kg^{-1})	Media	2,2	<2	<2	<2	<2
	Mediana	2,4	—	—	—	—
	D. Padrão	0,54	—	—	—	—
	Mín.-Máx.	<2-2,9	—	—	—	—
Gd (mg kg^{-1})	Media	<2	<2	3,1	<2	<2
	Mediana	—	—	2,8	—	—
	D. Padrão	—	—	2,3	—	—
	Mín.-Máx.	—	<2-3,5	<2-7,9	<2-5,0	—
La (mg kg^{-1})	Media	41	4,1	2,1	3,0	<2
	Mediana	41	4,3	1,0	2,6	—
	D. Padrão	7,3	1,4	1,8	1,4	—
	Mín.-Máx.	29-54	<2-6,6	<2-7,1	<2-6,2	<2-3,4
Nd (mg kg^{-1})	Media	32	<2	<2	<2	<2
	Mediana	33	—	—	—	—
	D. Padrão	5,5	—	—	—	—
	Mín.-Máx.	22-40	—	—	—	—
Pr (mg kg^{-1})	Media	7,8	<2	<2	<2	<2
	Mediana	8,0	—	—	—	—
	D. Padrão	1,0	—	—	—	—
	Mín.-Máx.	5,9—9,0	—	—	—	—
Sm (mg kg^{-1})	Media	4,0	<2	<2	<2	<2
	Mediana	4,3	—	—	—	—
	D. Padrão	1,2	—	—	—	—
	Mín.-Máx.	<2-6,0	—	—	—	—
Yb (mg kg^{-1})	Media	2,2	<2	<2	<2	<2
	Mediana	2,2	—	—	—	—
	D. Padrão	0,22	—	—	—	—
	Mín.-Máx.	<2-2,6	—	—	—	—

Mín. – Mínimo, Máx. – Máximo. Cério (Ce), disprósio (Dy), érbio (Er), gadolínio (Gd), lantânio (La), neodímio (Nd), praseodímio (Pr), samário (Sm) e itérbio (Yb).

Verifica-se que só foram quantificados valores de Ce, Dy, Er, La, Nd, Pr, Sm e Yb para o *core* A, com exceção do Gd e La que também foram quantificados nos *cores* B, C e D. Para todos os locais de amostragem as concentrações de Eu, Ho e Lu foram sempre inferiores aos limites de quantificação do método ($< 2 \text{ mg kg}^{-1}$).

No *core* A os valores de Ce variam entre $64\text{-}102 \text{ mg kg}^{-1}$, de Dy entre $6,6\text{-}10 \text{ mg kg}^{-1}$, de Er entre $<2\text{-}2,9 \text{ mg kg}^{-1}$, de La entre $29\text{-}54 \text{ mg kg}^{-1}$, de Nd entre $22\text{-}40 \text{ mg kg}^{-1}$, de Pr entre $5,9\text{-}9,0 \text{ mg kg}^{-1}$, de Sm entre $< 2\text{-}6,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e de Yd variaram entre $< 2\text{-}2,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Para os *cores* B a E os valores de Gd variaram entre $< 2\text{-}7,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e para o La entre $< 2\text{-}7,1 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo o valor mais elevado encontrado no *core* C.

3.3.6.6. Concentração de metais na fração inferior a $63 \mu\text{m}$ usando o método de digestão I e II

Na Tabela 56 apresentam-se os valores de teor médio, mediana, desvio padrão (D. Padrão), mínimo e máximo para os elementos Al, As, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Cd, Ni e Zn.

No *core* A os valores variam para o Al de $8,3\text{-}8,9\%$, para o Fe de $5,8\text{-}6,4\%$, para o Mn de $1339\text{-}1415 \text{ mg kg}^{-1}$, para o Li de $10\text{-}11 \text{ mg kg}^{-1}$, para o Cu de $25\text{-}29 \text{ mg kg}^{-1}$, para o Ni variam entre $7,1\text{-}11 \text{ mg kg}^{-1}$; para o Pb os valores são inferiores ao limite de quantificação do método ($< 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$). Os valores de As são de $3,7\text{-}6,1 \text{ mg kg}^{-1}$, para o Cr de $17\text{-}27 \text{ mg kg}^{-1}$ e para o Zn de $92\text{-}98 \text{ mg kg}^{-1}$. As concentrações de Cd na fração fina também foram quantificadas em todos os *cores*, mas no *core* A os valores observados são inferiores aos limites de quantificação e nos *cores* B a E, os valores médios do teor de Cd variam entre $0,26$ (*core* B) e $0,45 \text{ mg kg}^{-1}$ (*core* E).

Tabela 56. Concentração de vários elementos nos sedimentos na fração inferior a 63 µm (% e mg kg⁻¹).

Parâmetro		A	B	C	D	E
Al (%)	Media	8,7	0,92	0,74	0,63	0,30
	Mediana	8,8	0,84	0,62	0,60	0,24
	D. Padrão	0,20	0,55	0,42	0,35	0,17
	Mín.-Máx.	8,3-8,9	0,25-2,0	0,34-1,6	0,07-1,3	0,071-0,66
As (mg kg ⁻¹)	Media	5,1	2,1	3,4	2,0	2,0
	Mediana	5,0	2,0	2,8	2,0	1,5
	D. Padrão	0,86	0,65	1,6	0,61	1,2
	Mín.-Máx.	3,7-6,1	1,3-3,3	1,5-5,9	0,87-3,0	0,79-5,1
Cr (mg kg ⁻¹)	Media	21	13	8,0	9,4	5,4
	Mediana	21	10	7,2	8,7	4,8
	D. Padrão	3,1	5,0	4,2	3,6	2,7
	Mín.-Máx.	17-27	7,9-23	5,1-21	3,8-17	2,2-11
Cu (mg kg ⁻¹)	Media	27	32	20	26	19
	Mediana	27	31	18	27	17
	D. Padrão	1,0	6,8	4,8	8,4	6,5
	Mín.-Máx.	25-29	19-41	13-33	12-36	12-33
Fe (%)	Media	6,1	0,57	0,40	0,38	0,22
	Mediana	6,1	0,50	0,35	0,37	0,19
	D. Padrão	0,16	0,20	0,23	0,17	0,12
	Mín.-Máx.	5,8-6,4	0,31-0,92	0,20-0,99	0,11-0,63	0,094-0,50
Li (mg kg ⁻¹)	Media	11	9,2	8,1	8,5	5,5
	Mediana	11	8,2	7,4	8,2	5,0
	D. Padrão	0,39	3,4	3,1	2,7	1,8
	Mín.-Máx.	10-11	5,1-16	5,2-16	3,5-12	3,0-9,6
Mn (mg kg ⁻¹)	Media	1375	547	419	431	315
	Mediana	1374	583	409	443	299
	D. Padrão	31	113	84	147	127
	Mín.-Máx.	1339-1415	280-692	313-627	183-622	72-489
Cd (mg kg ⁻¹)	Media	<0,2	0,26	0,43	0,32	0,45
	Mediana	—	0,28	0,44	0,30	0,47
	D. Padrão		0,083	0,10	0,080	0,16
	Mín.-Máx.		<0,2-0,36	0,27-0,62	<0,2-0,52	<0,2-0,67
Ni (mg kg ⁻¹)	Media	9,1	11	11	11	9,8
	Mediana	9,5	11	10	11	8,2
	D. Padrão	1,2	2,1	3,5	4,0	4,0
	Mín.-Máx.	7,1-11	7,7-14	4,0-19	4,3-18	4,3-19
Zn (mg kg ⁻¹)	Media	94	24	20	20	15
	Mediana	93	20	19	20	12
	D. Padrão	2,4	8,3	6,7	6,8	6,9
	Mín.-Máx.	92-98	16-46	12-34	8,0-30	8,5-30

Mín. – Mínimo, Máx. – Máximo. Alúminio (Al), arsénio (As), crómio (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), lítio (Li), manganês (Mn) cádmio (Cd), níquel (Ni) e zinco (Zn).

3.4. Discussão dos resultados

3.4.1. Datação, granulometria, mineralogia, carbono orgânico total e carbonato de cálcio

As diferenças nas características texturais dos cinco *cores* estudados, assim como a sua variabilidade vertical podem ser explicadas, em parte, pela escala geológica, isto é, por uma escala temporal de sedimentação muito alargada (> 43 500 anos BP).

O *core* A está localizado próximo da crista da Terceira e do banco D. João de Castro, numa zona identificada como a plataforma dos Açores, e definida pela curva batimétrica dos 2000 m. Toda esta região da plataforma dos Açores é uma região tectonicamente muito complexa e ativa vulcanicamente, na qual se localizam os epicentros de importantes sismos, por vezes com tsunamis associados e com condições para a ocorrência de deslizamentos (Gaspar et al., 2011). A maioria das elevações que caracterizam a Plataforma dos Açores são maciços vulcânicos submarinos, desprovidos de sedimentos e onde os registos de sísmica sugerem a existência de falhas ativas recentes e características de crosta oceânica jovem (Nunes, 1999). De referir ainda que entre os vulcões submarinos dos Açores, destaca-se o existente no banco D. João de Castro, considerado como um dos mais importantes vulcões ativos do arquipélago, com grande atividade sísmica e um importante campo fumarólico. Tendo o *core* A sido colhido na sua proximidade, as datações efetuadas às diferentes profundidades de colheita abaixo do leito, revelam sedimentos com idades recentes, 2280 ± 30 anos BP a 4 cm, 2300 ± 30 anos BP a 112 cm e 3290 ± 30 anos BP a 224 cm e taxas de sedimentação respetivamente de 0,002, 0,06 e 0,07 cm ano⁻¹, superiores aos sedimentos da planície abissal.

No *core* B, localizado mais a Sul, embora ainda possa ter influência de elementos detríticos da Plataforma dos Açores e da Crista Média Atlântica, as taxas de sedimentação são menores, observando-se a 9 cm uma idade convencional de 8950 ± 40 anos BP. A camada a 22 cm apresenta uma idade superior de 42050 ± 40 anos BP, sendo os valores das taxas de sedimentação estimadas, respetivamente, de 0,0009 e 0,0005 cm ano⁻¹.

O *core* C, localizado numa planície entre os montes submarinos *Cruiser* e *Irving*, apresenta uma datação aos 40 cm de 32360 ± 240 anos BP, correspondendo a uma taxa de sedimentação a 0,001 cm ano⁻¹. A datação efetuada aos 9 cm, como já foi referido anteriormente, mostra que pode ter havido transporte de sedimentos mais antigos ao longo da vertente da montanha submarina, para o local onde este *core* foi colhido,

originando uma datação superior à efetuada aos 9 cm. De acordo com estudos baseados na sísmica, na espessura dos sedimentos e datações com K-Ar em amostras vulcânicas, estes dois montes submarinos apresentam idades máximas de 37 Ma e 17 Ma, respetivamente (Tucholke and Smoot, 1990), o que está de acordo com os resultados obtidos.

O *core* D apresenta uma idade mais recente a 3 cm de profundidade, 4540 ± 30 anos BP, com uma taxa de sedimentação de $0,0006 \text{ cm ano}^{-1}$, e as restantes camadas, assim como o *core* E, apresentam valores superiores ao limite de quantificação da técnica (> 43500 anos BP), indicativo de locais com taxas de sedimentação muito baixas, o que está de acordo com resultados obtidos por outros autores (Dennielou et al., 1999; Tucholke and Smoot, 1990).

No *core* A, a variabilidade granulométrica pode estar relacionada com as entradas terrígenas, com a erosão sub-aérea e com a atividade vulcânica. A composição mineralógica da fração areia deste *core*, dominada por litoclastos (45%), seguido de piroxenas (32%), minerais opacos (15%), olivinas (2,7%), anfíbolas (2,0%), biotite (0,91%) e outros (3,2%), é compatível com o facto destes sedimentos derivarem da erosão das rochas basálticas, características deste local. As Figuras 50 a 52 mostram que os minerais identificados exibem, em geral, formas angulosas (Figura 50 (d)), ou mesmo muito angulosas (Figura 50 (a), (b) e (e)). Tratando-se de minerais pouco resistentes aos processos de alteração (como é o caso da piroxena e da olivina), a sua presença como grãos de natureza detrítica é indicadora de uma fonte próxima, uma vez que não são minerais com um transporte longo. Além disso, como as imagens das Figuras 50 a 52 documentam, a forma destes grãos é geralmente muito angulosa e até em alguns casos euédrica (caso da biotite ilustrada nas Figuras 50 e 51), o que sugere um estado de desgaste físico incipiente, só compatível com um transporte de curta distância. Os minerais pesados identificados são compatíveis com a mineralogia das lavas basálticas da ilha Terceira descrita em Madureira et al. (2011), no que se refere nomeadamente à presença de piroxena e de olivina, que são os minerais pesados mais frequentes nos sedimentos do *core* A.

A observação à lupa binocular da fração leve da areia do *core* A (sem carbonatos) mostrou grande abundância de vidro vulcânico vesicular (cor preta, castanha e branca), com aspeto “fresco”, o que confirma a proximidade à fonte do material terrígeno (Figuras 53 a 55). Foi também detetada a ocorrência esporádica de glauconite.

A análise da fração fina por difratometria de raios x mostra que a calcite biogénica é a principal constituinte dos carbonatos. A mineralogia da fração fina no *core* A consiste essencialmente em calcite, mas também contém um importante sinal terrígeno compatível com uma fonte basáltica vulcânica formada por plagioclase (15-40%) e magnetite (9-23%).

O difratograma apresentado na Figura 45, correspondente ao *core* A, apresenta uma curvatura na linha de base entre as posições 20° e $30^\circ 2\theta$, indicativa da presença de material amorfo (vidro vulcânico). Estes resultados são consistentes com a observação da fração areia à lupa binocular (Figuras 53 a 55), na qual se observa vidro vulcânico em abundância em todas as frações analisadas. Estes resultados são compatíveis com a composição mineralógica da fração areia e com a localização do *core* junto às ilhas vulcânicas.

Os *cores* B e E, situados nos montes submarinos a sul das ilhas dos Açores, apresentam uma grande variabilidade na percentagem das diferentes frações granulométricas das partículas, o que é confirmado pela variação do tamanho médio das partículas (Figuras 40 e 41), as quais variam de areia fina a argila grosseira para o *core* B e de areia fina a silte muito fino para o *core* E (sedimentos mal calibrados a muito mal calibrados). Em relação às amostras dos *cores* C e D observa-se homogeneidade na granulometria, variando entre silte grosseiro a silte muito fino, o que também pode ser observado no diagrama de Shepard (Figura 38).

Não foi identificada no difratograma das amostras do *core* B (Figura 44) a presença de material amorfo, sendo a calcite o mineral mais abundante, com percentagens superiores a 80%. A observação ao microscópio petrográfico das lâminas da fração $< 63 \mu\text{m}$ confirma a presença da calcite biogénica identificada por difratometria de raios x, formada maioritariamente por foraminíferos e nanoplâncton calcário (cocolitóforos) (Figuras 47 a 49).

A observação da fração areia dos *cores* B a E à lupa binocular, confirma a composição maioritariamente carbonatada destas amostras, com grande abundância de material biogénico formando oozes foraminíferos (plantónicos e bentónicos) (Figura 56 a 59), com raras espículas de espongiários e restos de conchas.

A Figura 74, permite verificar uma correspondência entre a curva granulométrica para os *cores* B e E e o material biogénico que os compõem (grande concentração de foraminíferos), correspondendo a uma maior percentagem da fração com partículas superiores a $63 \mu\text{m}$, respetivamente a 154-159 cm e 158-166 cm.

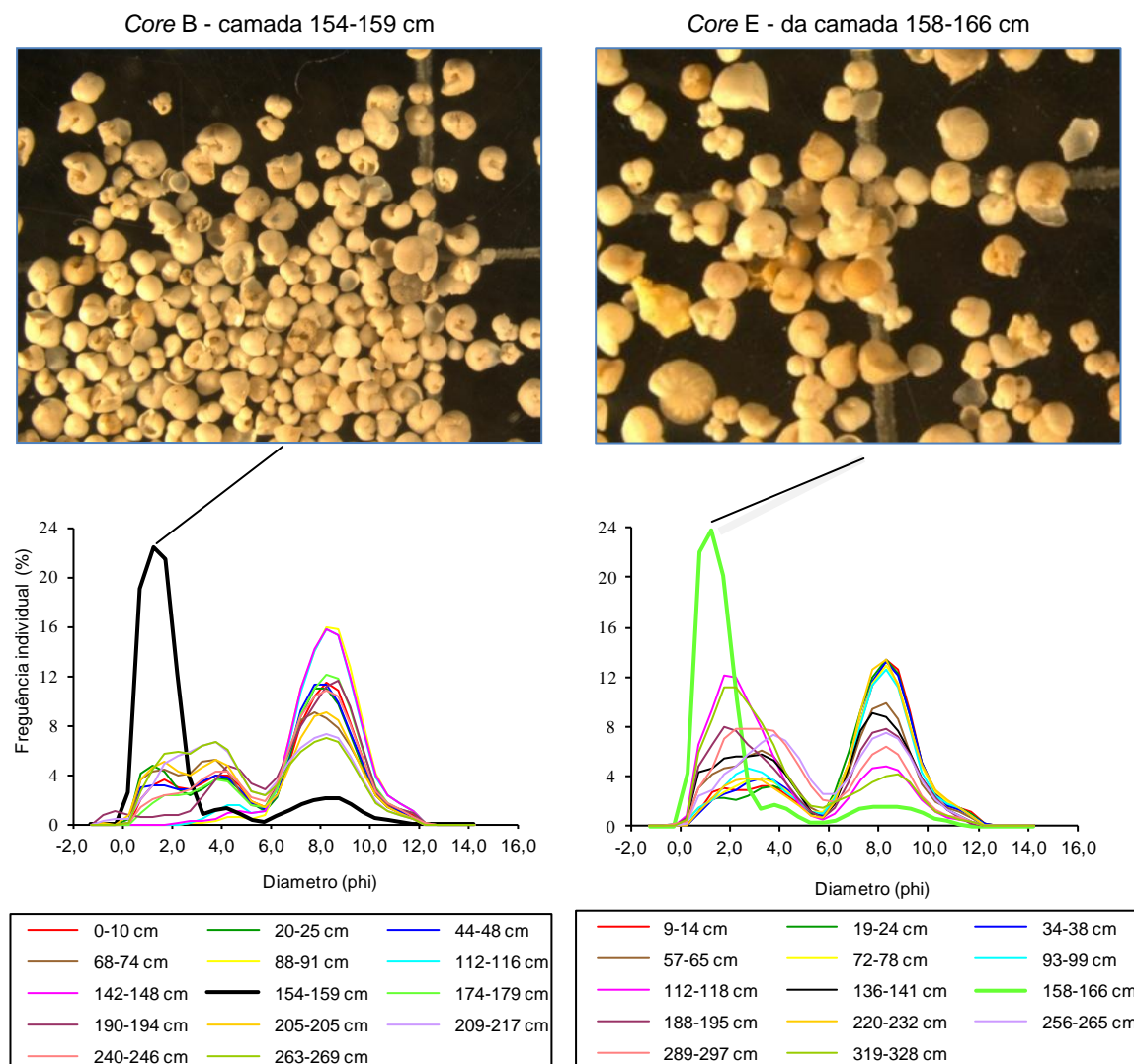


Figura 74. Curva da distribuição granulométrica e imagem do material biogénico do core B (camada 154-159 cm) e do core E (camada 158-166 cm).

Nos cores B a E verifica-se uma diminuição relevante nos valores da plagioclase, quando comparados com o core do local A, sendo de cerca de 1% para o B e em quantidades vestigiárias nos cores C a E, o que significa que diminui o indicador (traçador) de partículas oriundas das ilhas vulcânicas. Contudo, nos cores B a E, foram identificados outros minerais traçadores de rochas graníticas, tais como o quartzo e ilite (não identificados no core A), que mesmo em quantidades baixas ($< 2\%$) podem ser atribuídos ao transporte de poeiras do Deserto do Saara (norte de África), já mencionado por diversos autores, que relacionam o transporte destas poeiras com a existência de minerais terrígenos nestas regiões do oceano profundo (Chavagnac et al., 2008; Castillo et al., 2008; Cave et al., 2002; Balsam and Otto-Bliesner, 1995; Chester, 1982; Zimmermann, 1981), tendo mostrado que as poeiras continentais do norte de África

podem depositar-se no Atlântico e incorporar os sedimentos detríticos no Atlântico este e na região da Crista Média Atlântica entre 5° e 35°N. Foi ainda identificada muito pontualmente pirite, mineral indicador de condições anóxicas no sedimento (Burke and Kemp, 2002).

Considerando o carbono orgânico total e o CaCO_3 , também se verifica uma clara distinção entre o *core* A, localizado na crista da Terceira, relativamente aos outros locais de amostragem. Os principais fatores que controlam a concentração do carbono orgânico total nos sedimentos de fundo marinhos são a entrada de matéria orgânica, a sua preservação e a extensão em que é diluída por outros constituintes, como por exemplo os carbonatos e as poeiras eólicas (Seiter et al., 2005). Numa escala global, há normalmente correspondência entre as concentrações de carbono orgânico total nos sedimentos de fundo oceânicos e a produtividade primária, podendo no entanto haver variações associadas com processos de sedimentação e biogeoquímicos. Os valores mais baixos de carbono orgânico total no *core* A, podem ser explicados pela baixa percentagem da fração de argila, cujos valores variam entre 2 e 14% (Tabela 43), uma vez que há, normalmente, uma correlação entre a fração de argila e a preservação da matéria orgânica (Rubio et al., 2000). Assim, a área onde foi colhido o *core* A deve corresponder a uma área com hidrodinamismo superior (correntes mais fortes) e com níveis de oxigénio superiores, onde o carbono orgânico total não fica preservado.

As concentrações mais elevadas de CaCO_3 nos pontos B a E, entre 74 e 95%, estão associadas com sedimentos maioritariamente biogénicos dos montes submarinos depositados longe de qualquer área continental. Dennielou et al. (1999) também encontraram a mesma tendência em áreas ricas em material biogénico carbonatado associado a áreas oceânicas afastadas das entradas terrígenas. Em muitas áreas do Atlântico central norte, são observados valores elevados de CaCO_3 típicos de sedimentos de idade Holocénica (Cave et al., 2002). As concentrações elevadas de CaCO_3 encontradas nos *cores* B a E estão de acordo com as concentrações elevadas de Ca, normalmente associado com sedimentos pelágicos maioritariamente biogénicos (foraminíferos oozes), confirmando que o Ca pode servir como um *proxy* para os carbonatos (Thomas and Bralower, 2005; Vlag et al., 2004; Li and Schoonmaker, 2003; Boström et al., 1972).

As concentrações de CaCO_3 foram relacionadas com as concentrações de Ca, conforme representado na Figura 75.

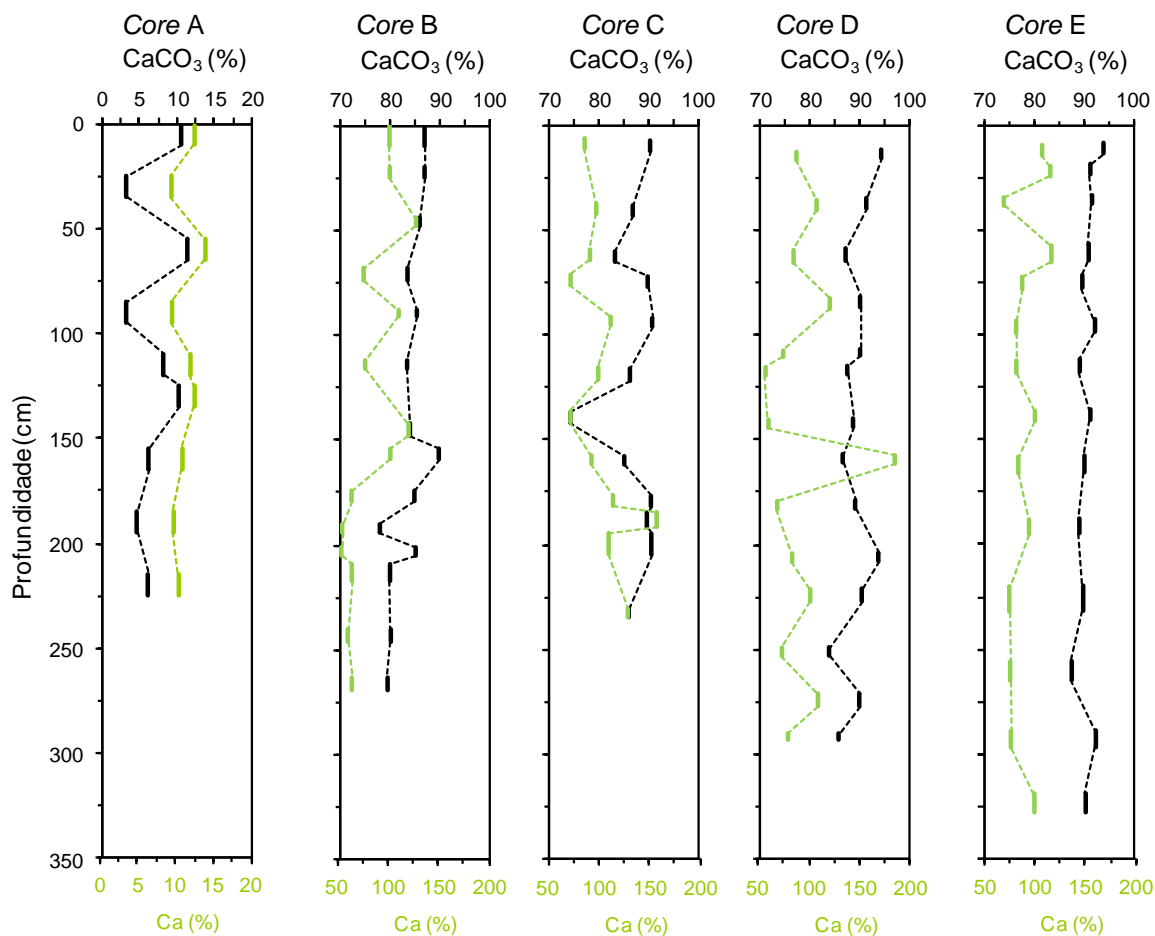


Figura 75. Perfil vertical das concentrações de Ca e CaCO_3 (%).

Verifica-se que mesmo para o *core* A os perfis de Ca e CaCO_3 são semelhantes, ocorrendo uma exceção para o *core* D, o que pode estar relacionado com outros elementos que também apresentam teores elevados (Sr e Ba) na camada 157-161 cm.

3.4.2. Comparação das concentrações dos metais para os diferentes métodos de digestão dos sedimentos

Foram elaborados gráficos de barras (com as incertezas associadas à quantificação de cada elemento representadas a vermelho pelo símbolo **I**) para os resultados de concentração dos elementos obtidos através dos diferentes métodos de digestão - método de digestão I (digestão OSPAR), método de digestão II (digestão EPA) e método de digestão III (digestão HCl) (Figura 76 a 78).

Na Figura 76 apresenta-se a comparação dos valores de concentração obtidos utilizando os métodos de digestão I (representado pela cor mais escura) e o método de digestão II (representado pela cor mais clara) para os elementos Cu, Fe, Zn e Al.

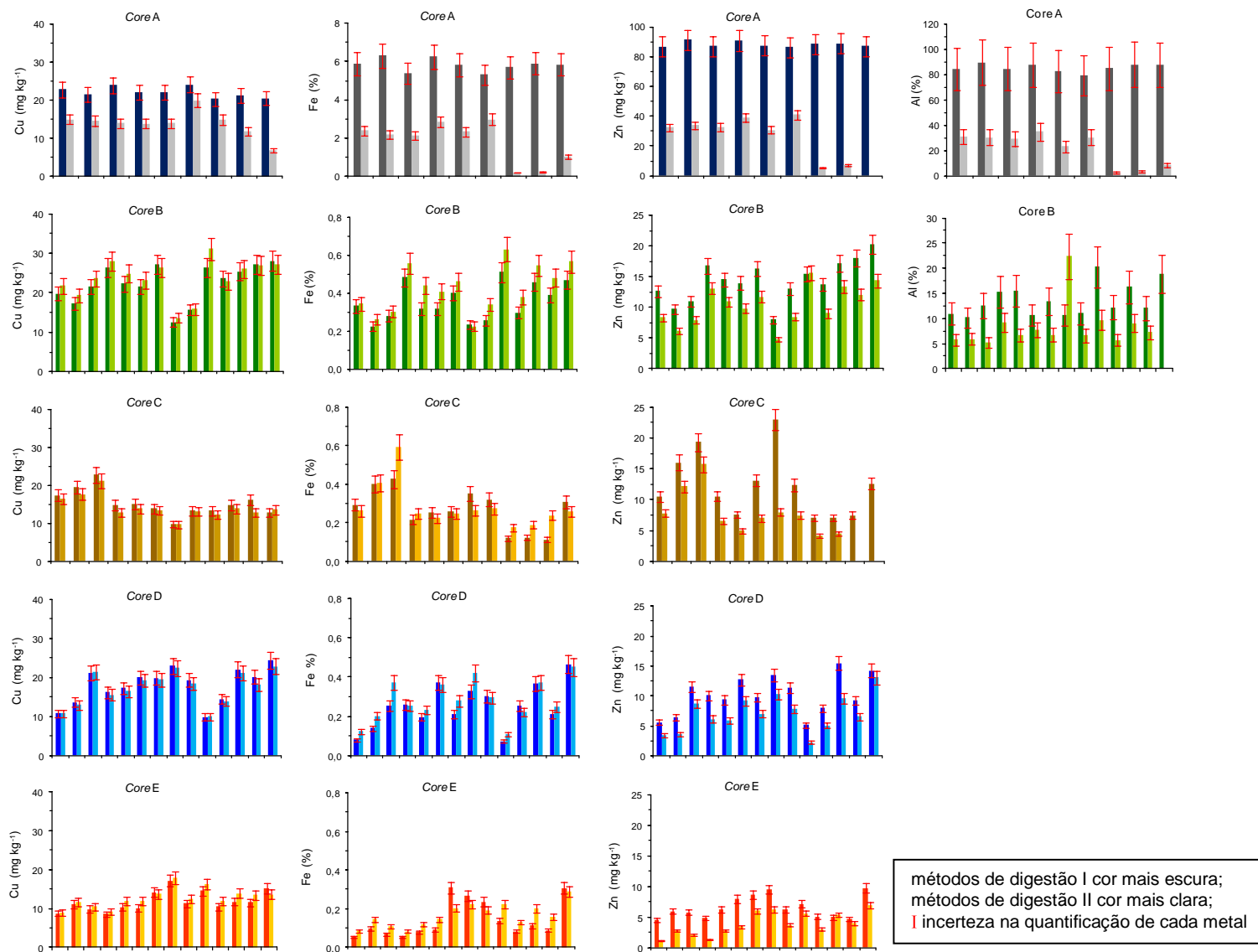


Figura 76. Comparação dos valores de concentração obtidos usando a digestão dos métodos I e II para os elementos Cu, Fe, Zn (mg kg⁻¹) e Al (%).

Analisando os resultados obtidos (Figura 76) para o *core* A e para os elementos Cu, Fe e Zn verifica-se uma diferença relevante entre as concentrações obtidas pelos dois métodos de digestão (métodos I e II), com uma razão entre os dois métodos a variar entre 40 e 60%. Para os *cores* B a E a razão entre as concentrações obtidas com os dois métodos é cerca de 100% para os elementos Cu e Fe, enquanto para o Zn é de cerca de 60%. Para o elemento Al a razão das concentrações entre os dois métodos de digestão para os *cores* A a E varia entre 15 e 25%. O facto dos resultados serem mais elevados no método de digestão I tem a ver com a utilização de ácido fluorídrico, o que origina a quebra das ligações em todas as frações dos minerais presentes no sedimento. O facto de os resultados para os *cores* B a E e para os elementos Cu e Fe e em menor proporção o Zn serem mais próximos entre os dois métodos de digestão do que os resultados do *core* A, está relacionado com a composição dos *cores* B a E que é maioritariamente biogénica, em que os elementos estão mais disponíveis para se libertarem para as soluções, do que no *core* A, cuja composição é maioritariamente basáltica, só se libertando os metais para a solução com a utilização de ácido fluorídrico.

Na Figura 77 apresentam-se os gráficos da comparação dos valores de concentração obtidos utilizando os métodos de digestão I (representado pela cor mais escura) e III (representado pela cor mais clara) para os elementos Cu, Fe, Zn, As, Mn, Al e Cr. Para o Cr só se apresenta o gráfico para o *core* A, uma vez que para os *cores* B a E os resultados obtidos foram inferiores ao limite de quantificação do método ($< 2 \text{ mg kg}^{-1}$), utilizando o método de digestão III.

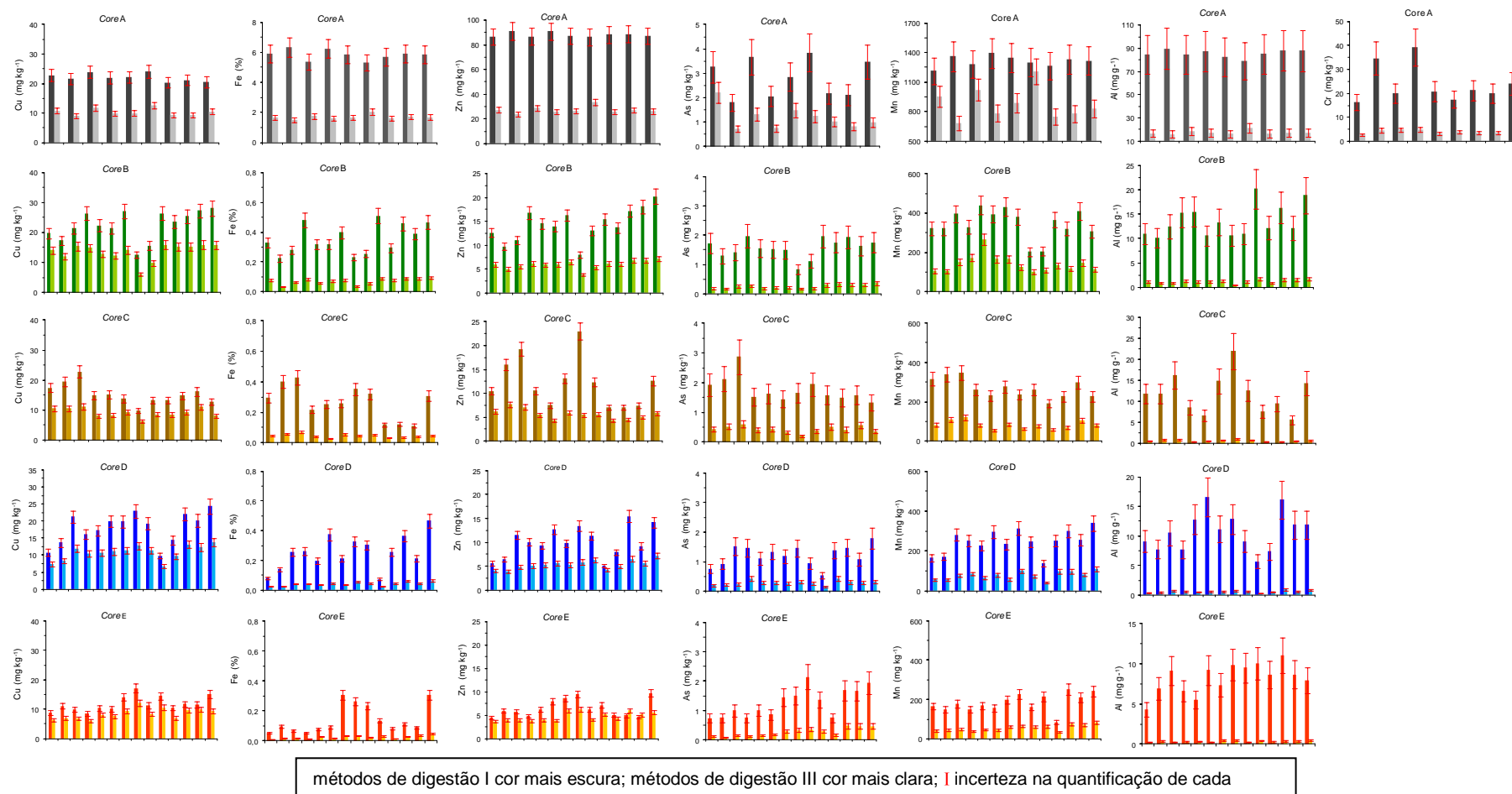
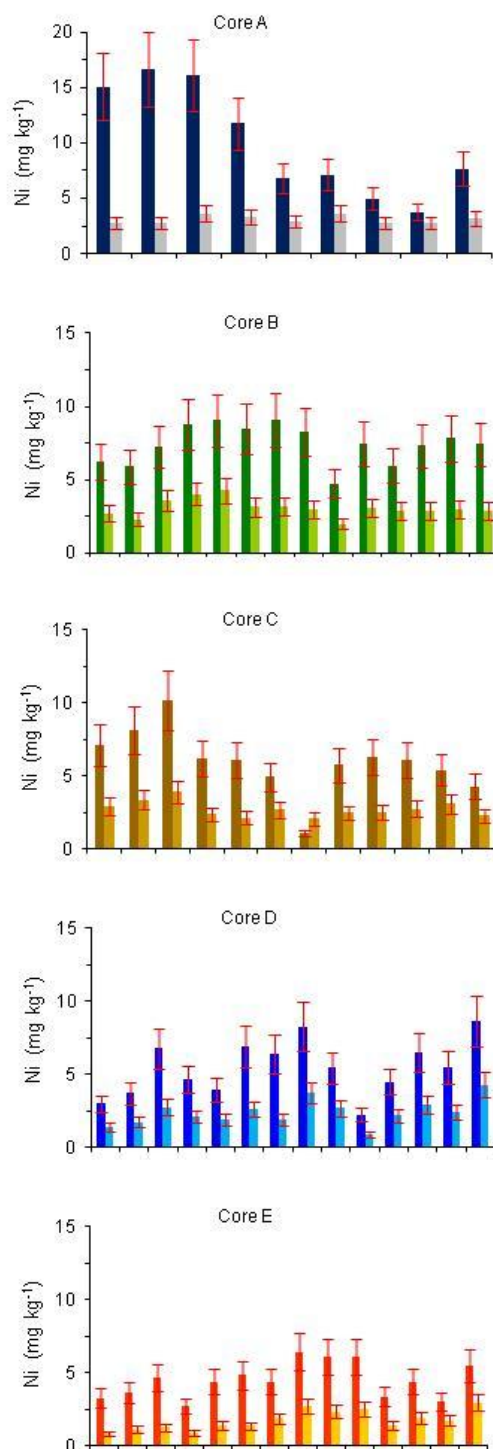


Figura 77. Comparação dos valores de concentração obtidos usando as digestões dos métodos I (cor mais escura) e do III (cor mais clara) para os elementos Cu, Fe, Zn, As, Mn e Cr (mg kg⁻¹) e Al (%).

Analisando os resultados obtidos (Figura 77) para o *core* A e para os elementos Cu e Mn verifica-se uma diferença relevante entre as concentrações obtidas pelos dois métodos de digestão (métodos I e III), com uma razão entre os dois métodos de digestão a variar entre 50 e 60%. Para os elementos Fe, Zn e As a razão das concentrações para os dois métodos de digestão varia entre 30 e 40%, enquanto que para o Cr e Al a razão das concentrações para os dois métodos de digestão varia entre 15 e 20%. Para os *cores* B a E a razão entre as concentrações para os dois métodos de digestão varia, para o Cu e Zn, entre 50 e 60%, enquanto que para os elementos Fe, As e Mn a mesma razão entre os dois métodos varia entre 20 e 30%. Para o elemento Al a razão das concentrações entre os dois métodos de digestão é de apenas 6%. No método de digestão III utiliza-se ácido clorídrico diluído, o que contribui para um ataque limitado à matriz dos minerais aluminosilicatados, libertando para a solução principalmente os elementos associados com as frações mais lábeis, ou seja, com os óxidos de ferro e manganês, os sulfatos, carbonatos e os elementos sorvidos no exterior das partículas de sedimento (Sutherland, 2010; Agemian and Chau, 1976). Os resultados obtidos neste trabalho para o Al e Cr, quando se comparam as duas digestões, são similares aos da literatura (Duzgoren-Aydin et al., 2011; Scouller et al., 2006; Agemian and Chau, 1976), confirmando que sendo estes elementos de origem litogénica, a extração com HCl só extrai uma pequena fração destes elementos da matriz do sedimento. O facto de os resultados para os *cores* B a E apresentarem, de um modo geral, menor percentagem de extração entre os dois métodos de digestão do que os resultados do *core* A, está mais uma vez relacionado com a diferente composição dos *cores* B a E e do *core* A, conforme já referido anteriormente.

Na Figura 78 apresentam-se os gráficos comparativos dos valores de concentração usando o método de digestão II (representado pela cor mais escura) e o método de digestão III (representado pela cor mais clara) para o elemento Ni.



métodos de digestão II cor mais escura; métodos de digestão III cor mais clara; I incerteza na quantificação de cada metal

Figura 78. Comparação dos valores de concentrações obtidos usando as digestões dos métodos II (cor mais escura) e do III (cor mais clara) para o Ni e Pb.

Os resultados obtidos para o Ni permitem verificar uma razão da concentração entre os dois métodos de digestão a variar entre 20 e 40% para o core A, enquanto para os core B a E essa mesma razão se mantém próxima de 40%.

Pode-se então dizer que, o método I, no qual é utilizado ácido fluorídrico, corresponde a uma digestão total adotada por Loring e Rantala (1990) e considerada pela OSPAR para ser utilizada nos programas de monitorização da qualidade dos sedimentos. As digestões totais quebram as ligações em todas as fases minerais do sedimento, e normalmente originam resultados bastante reprodutíveis. Esta digestão apresenta ainda a vantagem dos seus resultados poderem ser avaliados em grande parte dos materiais de referência existentes, que também utilizam digestões consideradas totais.

Uma das desvantagens do método de digestão I é a de ser utilizado o HF, que para determinados elementos origina interferências na análise. Assim, os resultados considerados neste trabalho para o Ni, Cd e Pb foram os obtidos utilizando o método de digestão II, ou seja, com HNO_3 concentrado. Os resultados do controlo de qualidade obtidos para estes elementos, nomeadamente através da utilização de materiais de referência e da participação em exercícios interlaboratoriais são satisfatórios utilizando o método de digestão II (HNO_3) e são insatisfatórios utilizando o método de digestão I (água régia e HF).

A alternativa às digestões que utilizam ácidos fortes é utilizar extrações parciais, que apenas contabilizam os minerais que estão na fração lábil e os metais sorvidos nas partículas, que são os que influenciam diretamente os seres vivos. O método de digestão III adotado por Snape et al. (2004) permite a obtenção de resultados dos metais considerados correspondentes à fração que está biodisponível. A utilização deste método torna-se útil na medida em que a concentração dos metais biodisponíveis corresponde à fração na qual podem ser tóxicos e causar algum impacto na comunidade bêntica. Embora existam muitos outros métodos propostos para extrações parciais ou múltiplas, para avaliar qual a fração antropogénica disponível nos sedimentos marinhos, todos eles correspondem a aproximações e são procedimentos muito morosos e dispendiosos. O método proposto por Snape et al. (2004) e aplicado neste trabalho é uma alternativa atrativa, uma vez que é simples e fornece dados sobre os metais na fração lábil.

Os resultados obtidos permitem verificar que a utilização do método III ($\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$) origina valores mais baixos de concentração para qualquer um dos elementos analisados relativamente aos dois outros métodos, ou seja, a digestão total (método I) fornece valores de referência para o grau de contaminação do local, mas os metais que estão disponíveis para os seres vivos correspondem, em certa medida, aqueles que foram extraídos com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. De referir que os cores B a E são

constituídos essencialmente por calcite biogénica, que é destruída em todos os métodos (mesmo só com HCl). Alguns dos minerais presentes nestes *cores*, embora em concentrações vestigiais, são os responsáveis pelos níveis de metais encontrados.

O método de digestão I, com ácidos fortes, permite a obtenção de valores de concentração mais elevados para qualquer um dos *cores* analisados (A a E). O método de digestão II diferencia o *core* A dos restantes *cores*, sendo os valores para qualquer um dos metais significativamente mais baixos para o *core* A.

O método de digestão III distingue o *core* A dos restantes, na medida em que nos *cores* B a E, a quantidade de metal extraído é menor para os diferentes elementos.

O método de digestão I origina interferências na quantificação de Pb e Ni, motivo pelo qual os resultados não foram apresentados. O método de digestão II origina valores mais elevados de Ni em qualquer um dos *cores*, relativamente ao método de digestão III. O Pb só foi quantificado no *core* A, pelo método de digestão II. No método de digestão III os resultados de Pb deram todos inferiores ao limite de quantificação ($< 2 \text{ mg kg}^{-1}$).

3.4.3. Comparação das concentrações dos metais na fração $< 2 \text{ mm}$ e na fração $< 63 \mu\text{m}$

A constituição dos sedimentos e a distribuição do tamanho das partículas pode determinar a variabilidade natural dos metais nas diferentes frações granulométricas e a sua biodisponibilidade, pelo que foram analisados os metais na fração total ($< 2 \text{ mm}$) e na fração fina ($< 63 \mu\text{m}$) dos sedimentos. Compararam-se os teores encontrados para os elementos quantificados na fração total (Tabelas 50 a 52) e na fração fina (Tabela 56), utilizando o método de digestão I para o Al, As, Cr, Cu, Fe, Li, Mn e Zn e o método de digestão II para o Ni e Pb.

Na Figura 79 apresenta-se a distribuição vertical do Al, Fe, Mn, Li, Ni, Cu, As, Cr e Zn na fração $< 2 \text{ mm}$ (representado pela cor escura) e na fração $< 63 \mu\text{m}$ (representado pela cor mais clara). Comparando os teores encontrados na fração $< 2 \text{ mm}$ (Tabelas 50 a 52) e na fração $< 63 \mu\text{m}$ (Tabela 56) verifica-se, de um modo geral, que os sedimentos apresentam variações pouco relevantes, sendo os valores mais elevados encontrados para a fração $< 63 \mu\text{m}$ para o As, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Zn, Cd, Ni e Pb.

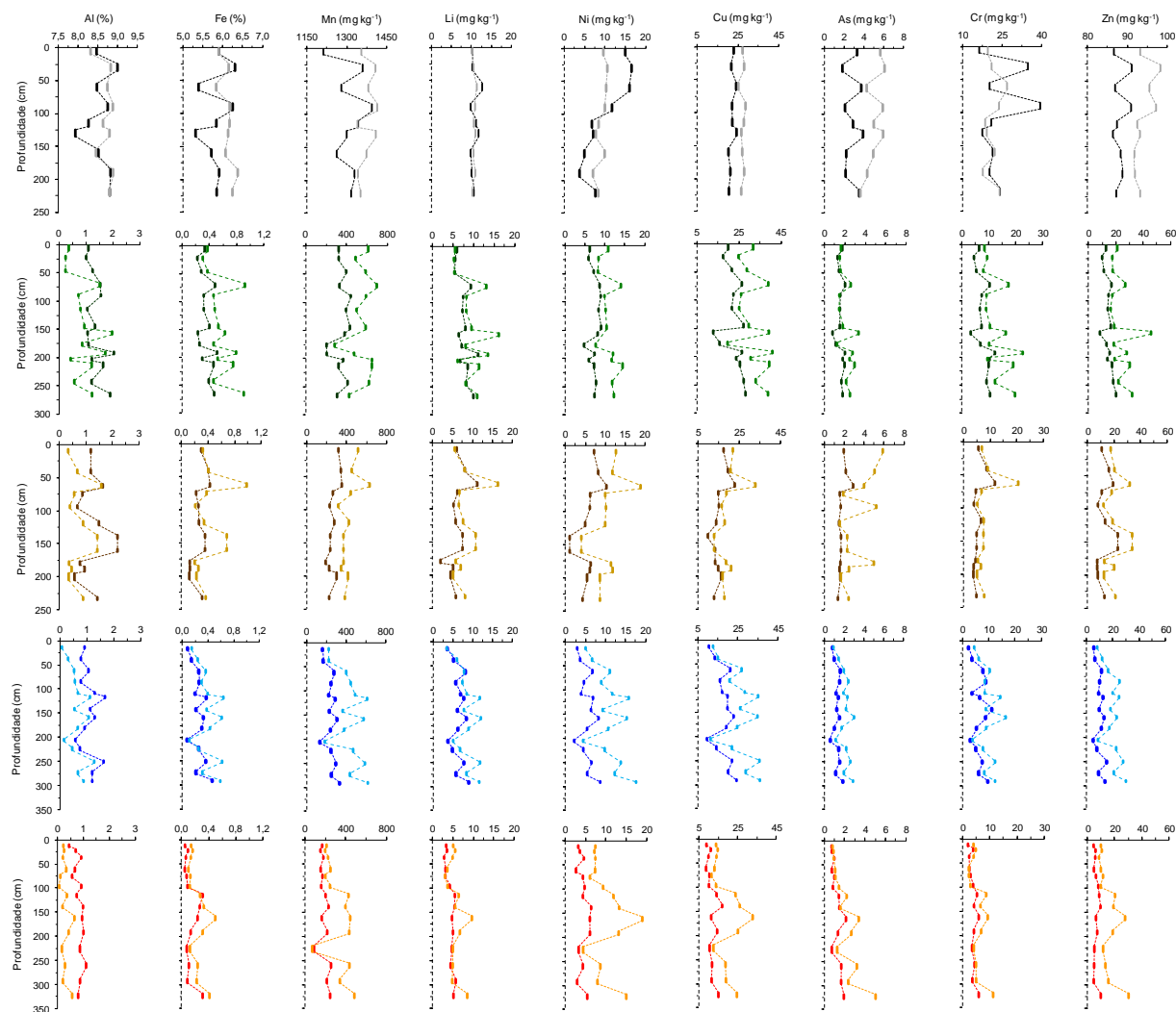


Figura 79. Concentrações de Al e Fe (%), Mn, Li, Ni, Cu, As, Cr, Zn e Pb (mg kg^{-1}) na fração granulométrica < 2 mm (cor mais escura) e na fração granulométrica < 63 μm (cor mais clara) dos sedimentos.

A Figura 79 não permite retirar resultados conclusivos relativamente às diferenças de concentração nas duas frações granulométricas. Aplicou-se o teste da análise de variâncias simples (Anova, fator único para um grau de confiança de 99% ($p < 0,01$)), para testar estatisticamente a hipótese nula, a qual considera que não há diferenças significativas da concentração na fração < 2 mm e na fração $< 63 \mu\text{m}$. Os teores dos elementos quantificados em cada fração foram comparados individualmente e por camada (Tabela 57). Os valores de Pb e Cd não foram utilizados nesta análise, pois muitos valores são inferiores ao limite de quantificação.

Tabela 57. Análise estatística utilizando a ANOVA (fator único (grau de significância $p < 0,01$)) das concentrações na fração < 2 mm e na fração $< 63 \mu\text{m}$.

Metal	Core A (n=9)		Core B (n=14)		Core C (n=12)		Core D (n=14)		Core E (n=14)	
	<i>F crit</i>	8,531	<i>F crit</i>	7,721	<i>F crit</i>	7,945	<i>F crit</i>	7,721	<i>F crit</i>	7,721
	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>
Al	1,27	0,28	6,5	0,017	5,9	0,024	12	0,002	62	0,00
As	35	0,00	7,6	0,011	12	0,002	18	0,00	4,1	0,052
Cr	0,82	0,38	11	0,003	2,8	0,11	5,8	0,023	3,1	0,092
Cu	86	0,00	17	0,00	6,2	0,021	9,4	0,005	15	0,001
Fe	5,1	0,039	13	0,001	3,2	0,088	5,6	0,026	4,0	0,057
Li	0,018	0,90	2,3	0,14	3,2	0,089	5,5	0,027	4,1	0,053
Mn	9,2	0,008	29	0,00	29	0,00	19	0,00	13	0,001
Zn	35	0,00	15	0,001	10	0,004	22	0,00	22	0,00
Ni	0,30	0,59	27	0,00	15	0,001	21	0,00	22	0,00

Preto - não há diferenças significativas; cinzento - há diferenças significativas.; *F crit* – *F* crítico; Alumínio (Al), arsénio (As) crómio (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), lítio (Li), manganês (Mn), zinco (Zn) e níquel (Ni).

A análise estatística permitiu verificar que não há diferenças significativas entre as duas frações granulométricas para o Li (*cores* A, B, C D e E), Cr e Fe (*cores* A, C, D e E) e Al (*cores* A, B e C). Foram detetadas diferenças significativas para o As (*cores* A, C e D), Cu (*cores* A, B, D e E) e Ni (*cores* B a E). Para o Mn e Zn o teste detetou diferenças significativas em todos os *cores*.

A distribuição do Mn e do Zn no sedimento é afetada pela dimensão das partículas em todos os *cores*, observação que concorda com Loring e Rantala (1992), ou seja, os sedimentos com tamanhos de partícula menor originam uma concentração mais elevada destes metais. O mesmo se pode concluir para o Cu (*cores* A, B, D e E), As (*cores* A, C e D), Al (*core* D e E) e Fe (*core* B). Para o Li, os resultados não são significativamente diferentes.

O *core* A apresenta na fração areia uma mineralogia muito característica (piroxenas, anfíbolos) o que permite explicar as diferenças verificadas entre as duas frações granulométricas estudadas para o Al, Fe, Mn, Ni, As, Cr, e Zn. Nos *cores* B, C, D e E, maioritariamente carbonatados, os metais associam-se preferencialmente à fração fina, na qual se observam alguns minerais em quantidade vestigial.

De um modo geral, partículas mais finas contendo aluminossilicatos e matéria orgânica têm carga negativa, sendo excelentes superfícies de sorção de metais. Por este motivo, a fração areia (< 2 mm) que não apresenta estas características tem valores de metal inferiores à fração fina (< 63 µm) (Santos et al., 2005). A fração fina dos *cores* B a E apresenta na sua constituição grande abundância de material biogénico formando oozes foraminíferos (planctónicos e bentónicos), não sendo esta uma superfície adequada para a sorção de metais.

As concentrações dos elementos quantificados nas duas granulometrias analisadas (< 2 mm e < 63 µm) nos sedimentos do oceano Atlântico, compreendido entre 29-39° N e 27-32° W, apresentam um padrão vertical semelhante em todos os *cores*. De um modo geral, a fração granulométrica < 63 µm apresenta valores mais elevados de concentração em todos os *cores*.

3.4.4. Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (PCA) foi efetuada para dar robustez à interpretação do sinal geoquímico dos elementos que foram quantificados e para facilitar uma melhor interpretação dos resultados, pretendendo-se obter informações sobre diferentes origens ou fatores que controlam a concentração dos elementos nos sedimentos (Amano et al., 2011; Liu et al., 2010; Liu et al., 2003; Yu et al., 2001).

Nos *cores* recolhidos e analisados foi necessário escolher as variáveis a utilizar, uma vez que o seu número é superior ao de pontos de amostragem associados. Nesta escolha tiveram-se em consideração os resultados da análise granulométrica, mineralógica e a concentração dos metais. Nas tabelas só se apresentam os valores com correlação significativa.

O PCA aplicado ao *core* A (Tabela 58) foi efetuado com dois conjuntos de elementos diferentes. No primeiro grupo (grupo A) foram escolhidos o Ca, Al, Fe, P, K, Na, Ba, Zn e Mn. Foi possível extrair dois componentes principais que explicam 82% da variância total. O primeiro componente explica 53% da variância total e representa a

oposição entre o Al, Fe, P, Mn e Zn (presentes em maior quantidade neste *core*), relativamente ao Ca que está presente em menor quantidade. O segundo componente explica 29% da variância total, em que os elementos K, Na e Ba estão correlacionados, atribuindo-se esta correlação à sua presença nas plagioclases e anfíbolos (rochas basálticas). No segundo grupo (grupo B) foram escolhidos o Fe, V, Cu, Cr, As, Mn, Mg, Sr e Zn. Foi possível extrair dois componentes principais que explicam 86% da variância total. O primeiro componente explica 70% da variância total e relaciona os elementos Cr, Mn, Mg e Zn. O segundo componente explica 16% da variância total e correlaciona fortemente o Fe e V em oposição aos elementos Cu, As e Sr.

Tabela 58. Análise de componentes principais para o *core* A.

Elemento	Grupo A Variável		Elemento	Grupo B Variável	
	PC1	PC2		PC1	PC2
Ca	-0,911	-	Fe		0,721
Al	0,757	-	V		0,799
Fe	0,961	-	Cu	-	-0,938
P	0,721	-	Cr	0,871	-
K	-	0,967	As	-	-0,759
Na	-	0,962	Mn	0,870	-
Ba	-	0,941	Mg	0,940	-
Zn	0,906	-	Sr	-	-0,789
Mn	0,667		Zn	0,806	
Nº de valores próprios	4,8	2,6		6,3	1,4
Variância explicada (%)	53	29		70	16
V. explicada acumulada (%)	53	82		70	86

Cálcio (Ca), alumínio (Al), ferro (Fe), potássio (K), sódio (Na), bário (Ba), zinco (Zn), manganês (Mn), vanádio (V), cobre (Cu), crómio (Cr), arsénio (As), magnésio (Mg) e estrôncio (Sr).

A Figura 80 (a) e (b) apresenta a análise de componentes principais para o *core* A aplicada aos dois grupos anteriormente mencionados (A e B).

No grupo A, o Ca está afastado dos restantes elementos, evidenciando um padrão de ocorrência diferente do Na, K e Ba, que estão muito próximos, o que indica uma possível associação entre eles. O Mn, Zn, Al, P e Fe estão próximos entre si, mas afastados do Na, K e Ba, o que pode indicar que têm origem próxima. Para o grupo B, o Cu, As e Sr estão em oposição aos restantes elementos. O Fe e V estão próximos indicando correlação entre ambos.

O Si não foi utilizado em nenhum dos grupos atrás referidos, uma vez que os seus elevados teores não correlacionam com o Al (nem com outro elemento), indicando que o Si não está associado aos minerais identificados (plagioclase, anfíbolos, piroxenas), mas

sim na forma de SiO_2 (material amorfo-vidro vulcânico) como se pode observar nas Figuras 45 e 53 a 55.

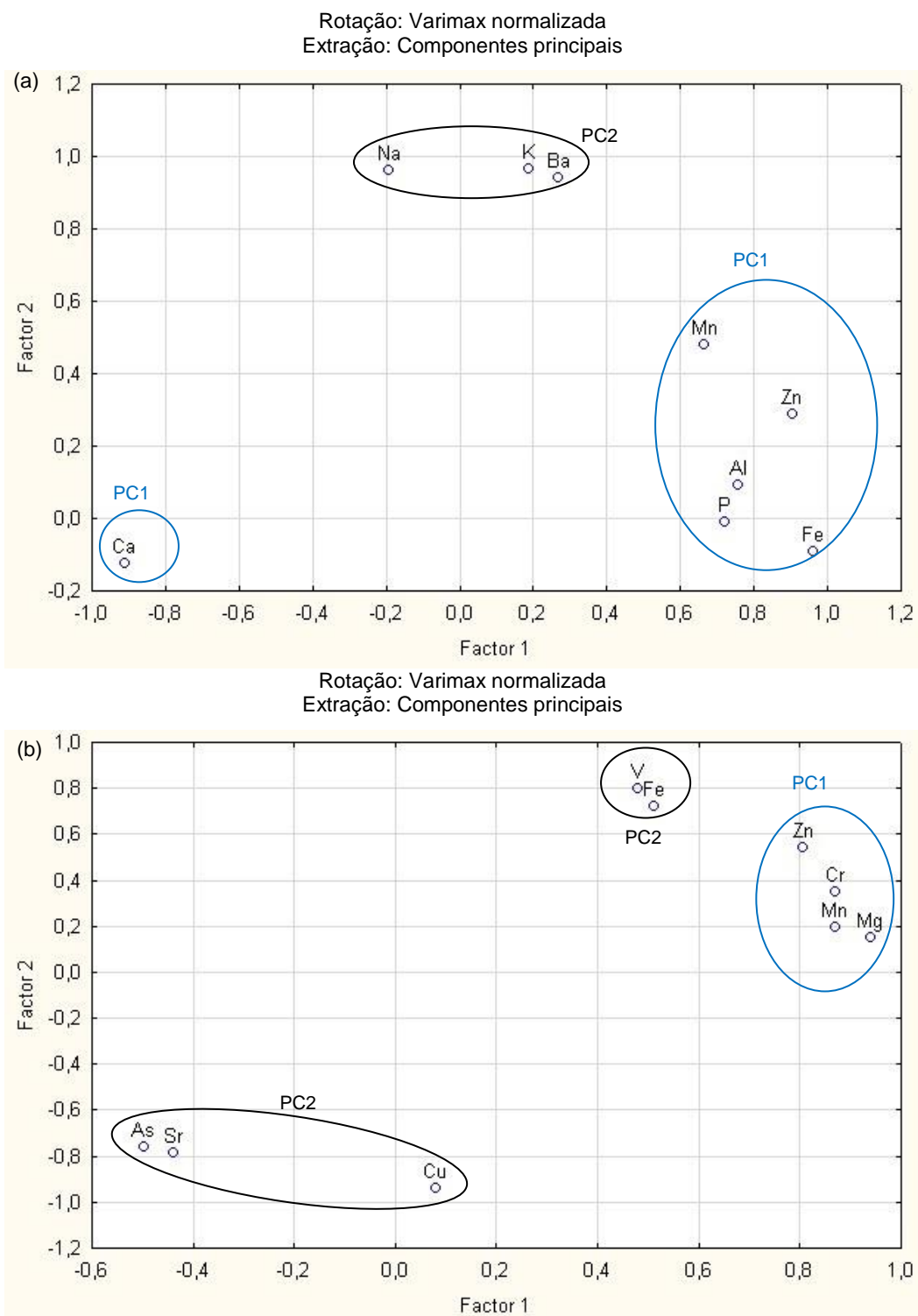


Figura 80. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre o primeiro fator e o segundo fator significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos do grupo A (a) e do grupo B (b) para o core A.

Para os cores B a E a aplicação do PCA foi efetuada com os elementos Ca, Sr, Si, Al, Fe, V, Mn, Cr, Cu, Zn, Ba, Na, Mg e K (Tabela 59).

Tabela 59. Análise de componentes principais para os cores B, C, D e E.

Elemento	Core B Variável		Core C Variável			Core D Variável		Core E Variável		
	PC1	PC2	PC1	PC2	PC3	PC2	PC2	PC1	PC2	PC3
Ca	-	-0,915	-	-	-0,744	-	0,986	-	-	-0,944
Sr	-	-0,931	-	-	-0,920	-	0,972	--		-0,604
Si	0,936	-	0,855	-	-	0,945	-	-	0,784	-
Al	0,781	-	0,847	-	-	0,946	-	-	-	0,675
Fe	0,918	-	-	0,685	-	0,938	-	0,929	-	-
V	0,913	-	-	0,771	-	0,770	-	0,759	-	-
Mn	-	-0,689	-	0,907	-	0,640	-	-	0,732	-
Cr	0,748	-	-	0,888	-	0,725	-	0,754	-	-
Cu	0,899	-	-	0,864	-	0,931	-	0,849	-	-
Zn	0,876	-	0,721	-	-	0,980	-	0,945	-	-
Ba	0,807	-	-	0,710	-	-	0,808	-	0,672	-
Na	0,749	-	0,950	-	-	-	0,881	-	0,811	-
Mg	0,875	-	-	0,917	-	-	0,903	-	0,924	-
K	0,884	-	0,931	-	-	0,850	-	0,830	-	-
Nº de valores próprios	8,4	3,3	6,8	4,1	1,6	7,9	3,7	7,6	2,1	1,6
Variância explicada (%)	59	24	48	30	13	56	26	55	15	12
V. explicada acumulada (%)	60	84	48	78	90	56	83	55	70	81

Cálcio (Ca), estrôncio (Sr), silício (Si) alumínio (Al), ferro (Fe), vanádio (V), manganês (Mn), crômio (Cr), cobre (Cu), zinco (Zn), bário (Ba), sódio (Na), magnésio (Mg) e potássio (K).

Para o *core B* foi possível extrair dois componentes principais que explicam 84% da variância total (Tabela 59). O primeiro componente explica 60% da variância total e junta o Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, K, Zn, Mg, Ba e Na (elementos detríticos). O segundo componente explica 24% da variância total e correlaciona o Ca, Sr e Mn. Na Figura 81 é possível verificar a separação do Ca, Sr e o Mn (elementos ligados à componente biogénica) dos restantes elementos (ligados à componente detrítica).

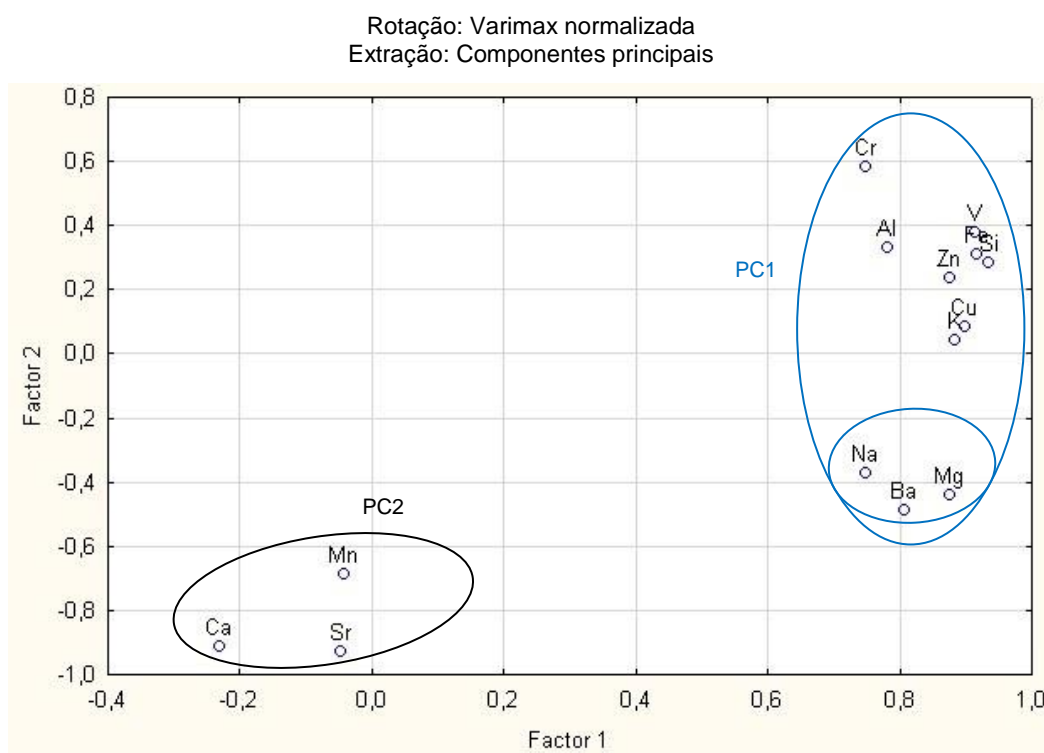


Figura 81. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre primeiro fator e o segundo fator significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos para o *core B*.

Para o *core C* foi possível extrair três componentes principais que explicam 90% da variância total (Tabela 59). O primeiro componente explica 48% da variância total, separando o Si, Al, Zn, Na e K (elementos detríticos). O segundo componente explica 30% da variância total e agrupa os metais Fe, V, Mn, Cr, Cu, Ba e Mg (elementos detríticos/autigénicos) e um terceiro componente que explica 12%, que separa o Ca e o Sr (biogénicos). Na Figura 82 (a) e (b) é possível ver que ocorre sempre separação do Ca e o Sr, indicando que ambos são controlados pelos carbonatos biogénicos.

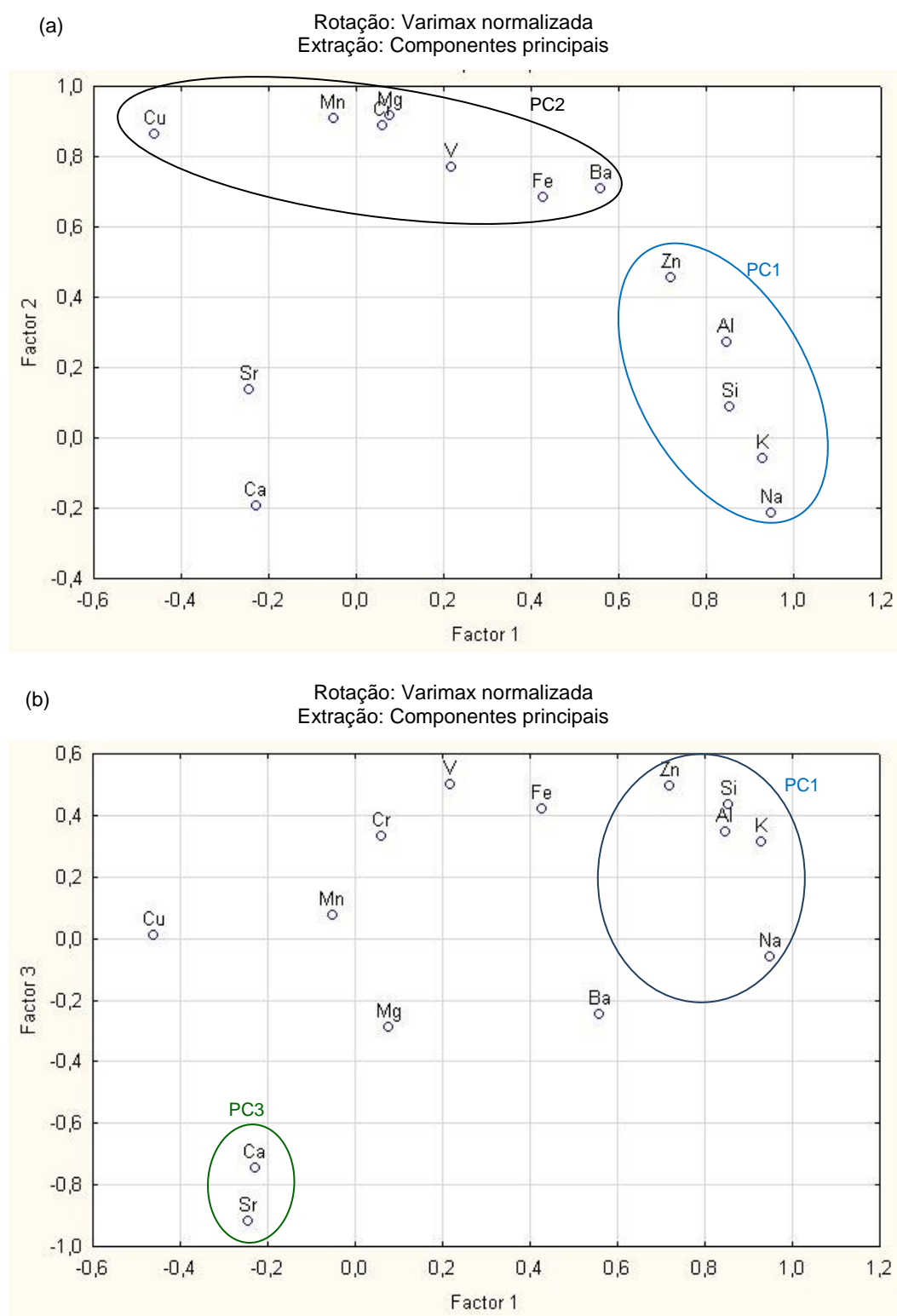


Figura 82. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre o primeiro fator e o segundo fator (a) e primeiro fator e o terceiro fator (b) significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos no core C.

Para o *core D* foi possível extrair dois componentes principais que explicam 83% da variância total (Tabela 59). O primeiro componente explica 56% da variância total, separando o Si, Al, Fe, V, Mn, Cr, Cu Zn e K e um segundo componente que explica 26% da variância total, separa o Ca, Sr, Ba, Na e Mg (Figura 83).

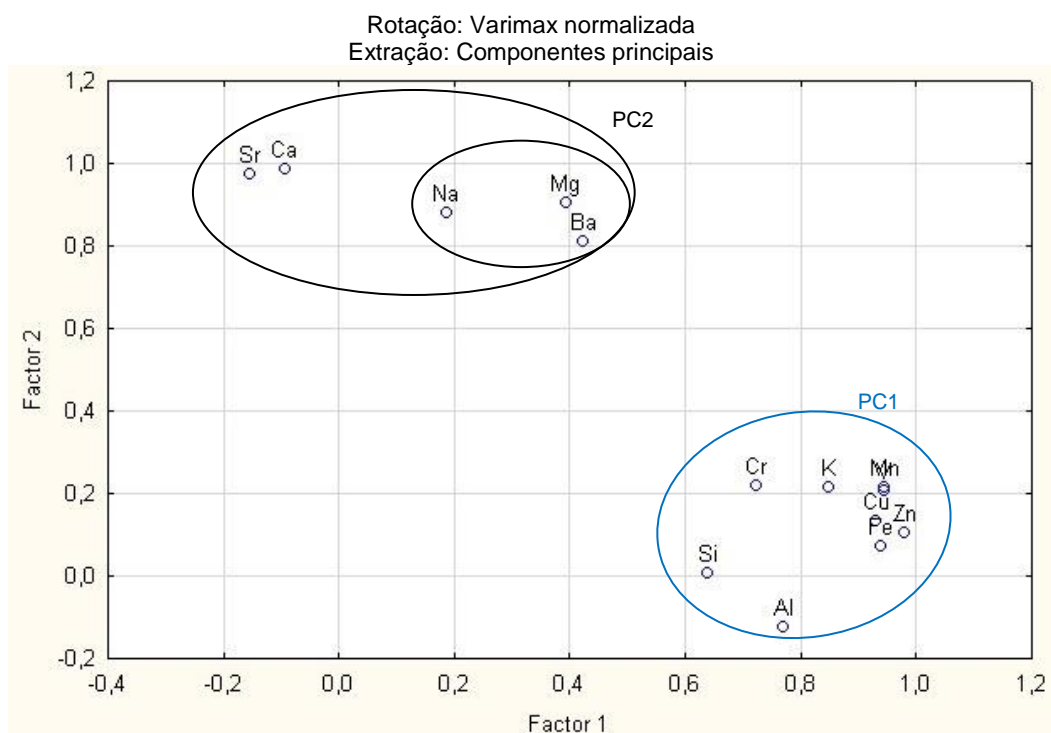


Figura 83. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre primeiro fator e o segundo fator significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos no *core D*.

Para o *core E* foi possível extrair três componentes principais que explicam 81% da variância total (Tabela 59). O primeiro componente explica 55% da variância total, separando o Fe, V, Cr, Cu, Zn e K. O segundo componente explica 15% da variância total e separa o Si, Mn, Ba, Na e Mg e um terceiro componente que explica 12% da variância total e separa o Al em oposição ao Ca e Sr (Figura 84 (a) e (b)).

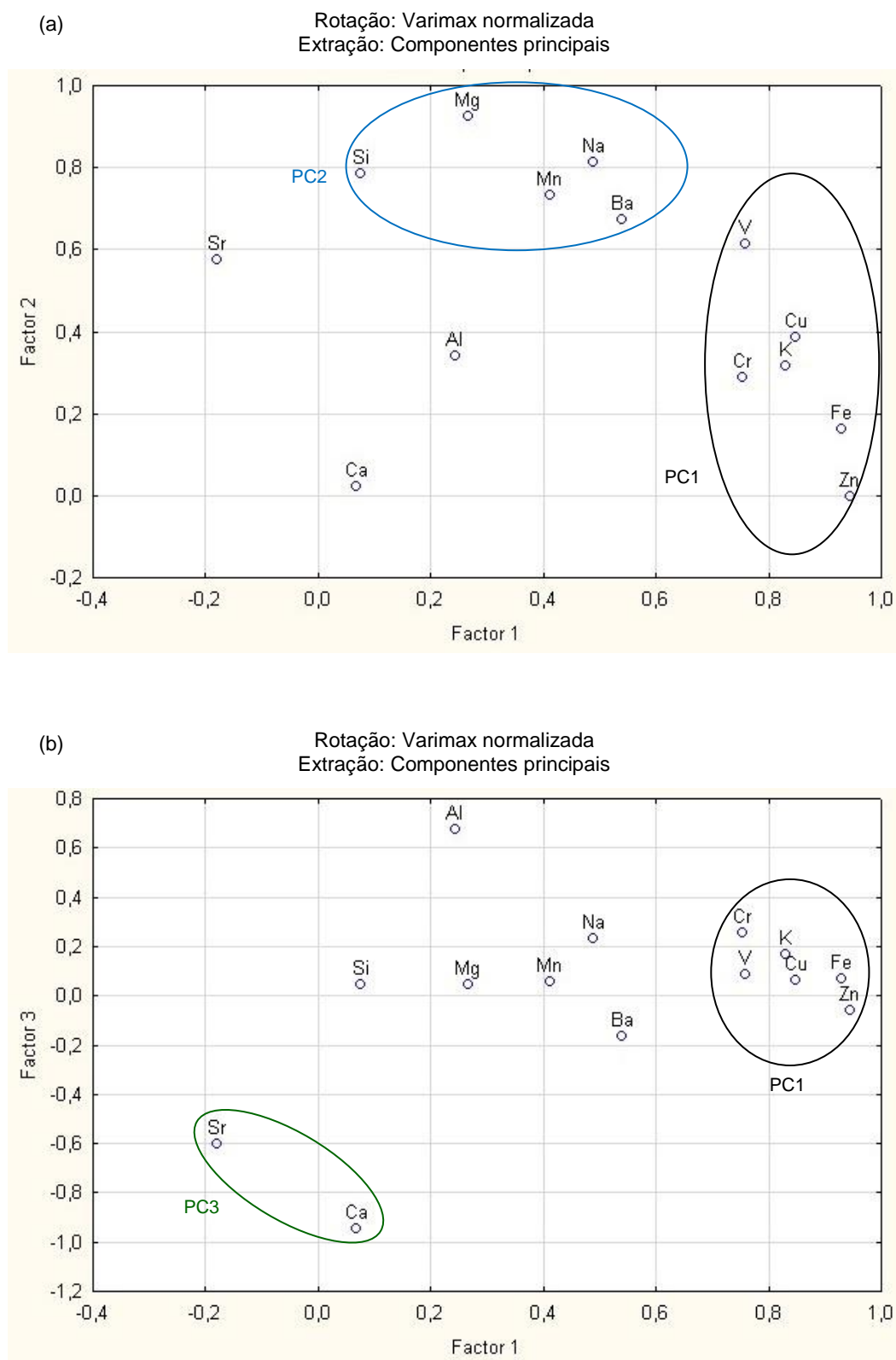


Figura 84. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre o primeiro fator e o segundo fator (a) e primeiro fator e o terceiro fator (b) significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos no core E.

Tendo em consideração os resultados, considerou-se relevante efetuar o PCA juntando os dados dos *cores* B a E (Tabela 60; Figura 85 (a) e (b)).

Tabela 60. Análise de componentes principais nos *cores* B a E.

	Variável		
	PC1	PC2	PC3
Ca	-	0,895	-
Sr	-	0,940	-
Si	-	-	0,844
Al	-	-	0,729
Fe	0,807	-	-
V	0,840	-	-
Mn	0,757	-	-
Cr	0,864	-	-
Cu	0,951	-	-
Zn	0,677	-	-
Ba	0,622	-	-
Na	-	-	0,744
Mg	-	0,727	-
K	-	-	0,948
Nº de valores próprios	7,9	2,8	1,3
Variância explicada (%)	56	20	9,3
V. explicada acumulada (%)	56	76	85

Cálcio (Ca), estrôncio (Sr), silício (Si) alumínio (Al), ferro (Fe), vanádio (V), manganês (Mn), crômio (Cr), cobre (Cu), zinco (Zn), bário (Ba), sódio (Na), magnésio (Mg) e potássio (K).

A análise de componentes principais dos *cores* B a E permite extrair três componentes principais que explicam 85% da variância total. O primeiro componente explica 56% da variância total e evidencia a forte correlação existente entre o Fe, V, Mn, Cr, Cu, Zn e Ba, ou seja, é dominado por elementos químicos associados com sedimentos detríticos. O segundo componente explica 20% da variância total, em que os elementos Ca, Sr e Mg correlacionam significativamente relativamente aos outros metais. O Ca e o Sr estão relacionados com componentes biogénicos, em que o Sr pode substituir o Ca nas conchas e organismos bênticos (Stoll and Schrag, 2001). O Mg, também presente no segundo fator, pode estar incluído nos fragmentos das conchas como calcite magnesiânica ou aragonite (Perez-Huerta et al., 2008; Kim et al., 1999; Kastner, 1999). O terceiro componente explica 12% e mostra a forte correlação existente entre o Si, Al, Na e K, também associado a elementos detríticos.

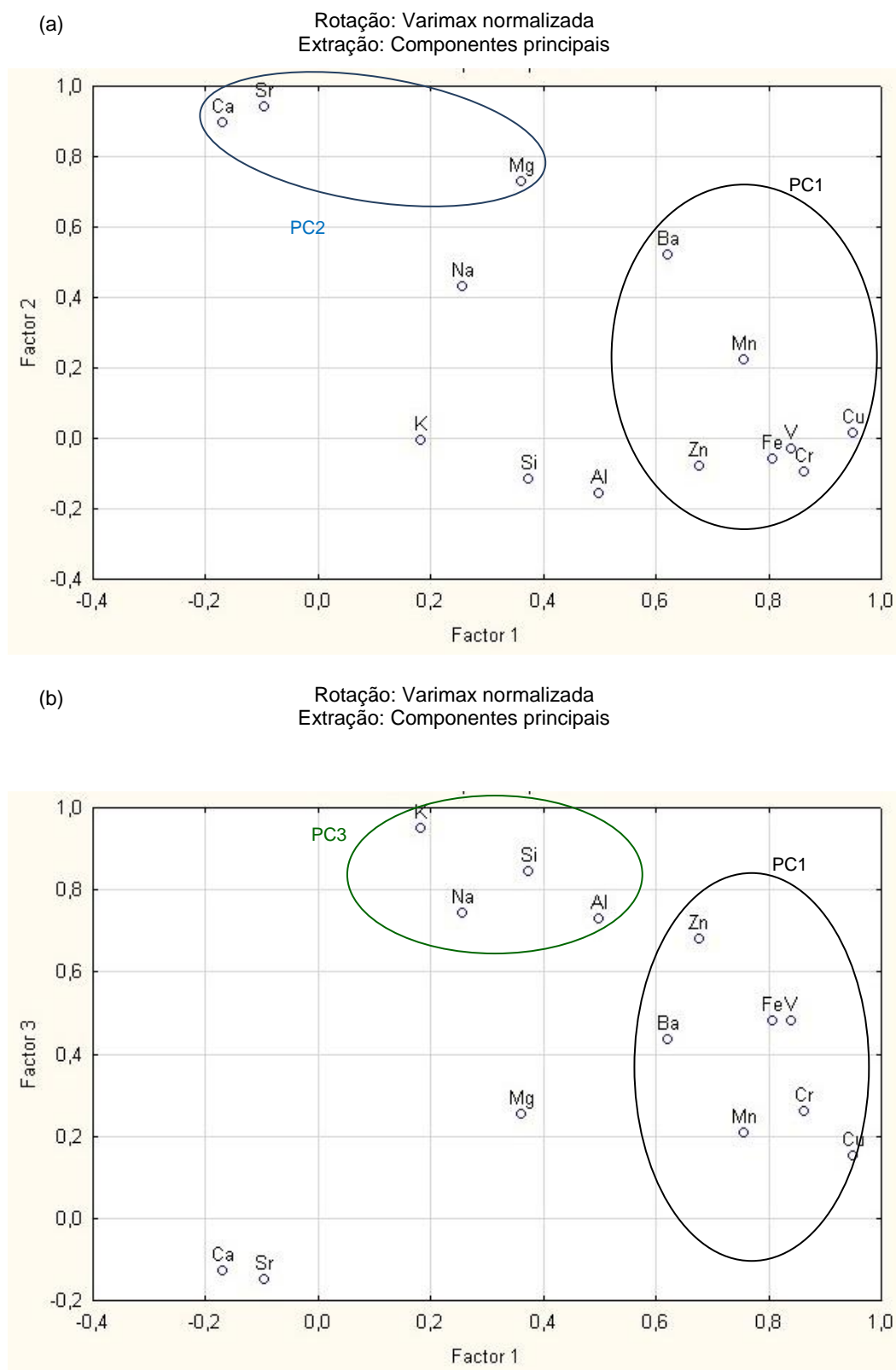


Figura 85. Projeção dos pesos estatísticos de cada variável sobre o primeiro fator e o segundo fator (a) e primeiro fator e o terceiro fator (b) significativo da análise fatorial, feita com as concentrações dos elementos nos cores B a E.

O PCA, efetuado individualmente para cada *core* ou conjuntamente para os *cores* B a E, separa sempre o Ca e o Sr dos restantes elementos, confirmando que os *cores* B a E têm características semelhantes quanto à relação entre Ca e Sr e indicando que estes elementos são principalmente controlados pelos carbonatos biogénicos (Kim et al., 1999; Kastner, 1999; Turekian, 1964).

O V e o Cr também se apresentam sempre correlacionados. A relação entre o V e o Cr tem sido considerada um *proxy*, na medida em que ambos têm vários estados de valência e químicas muito complexas (Sageman and Lyons, 2003). Ambos precipitam da água do mar como hidróxidos ou óxidos hidratados em condições que correspondem a estados de desnitrificação. Quando aumenta a concentração de V+Cr nos sedimentos, pode ser indicativo de um aumento proporcional de desnitrificação, relativamente à respiração aeróbica. Estes parâmetros são importantes pelas seguintes razões: por um lado o aumento da desnitrificação sugere a redução do oxigénio disponível no sistema; por outro lado conduz à perda do nutriente biolimitante azoto, que é quimicamente reduzido a N₂, que sendo insolúvel escapa para a atmosfera. Relativamente ao Mn, que apresenta correlações que diferem um pouco de *core* para *core*, sabe-se que sob condições oxidantes os óxidos hidratados de Mn precipitam, enquanto sob condições redutoras o Mn mantêm-se como espécie dissolvida. Calvert and Pedersen (1993), verificaram que sedimentos em ambientes óxicos mostram enriquecimento em Mn relativamente a fluxos continentais devido à remobilização diagenética e correspondente reprecipitação na interface redox nos níveis superiores da coluna de sedimento. Assim, as concentrações de Mn em sedimentos hemiplágicos podem ser um *proxy* importante juntamente com os dados de V e Cr, sendo particularmente útil para identificar transições óxicas-anóxicas.

Na Figura 86 apresenta-se a representação gráfica dos “fatores scores” que relacionam todos os elementos de uma amostra com a respetiva amostra e esta foi efetuada nos *cores* B a E.

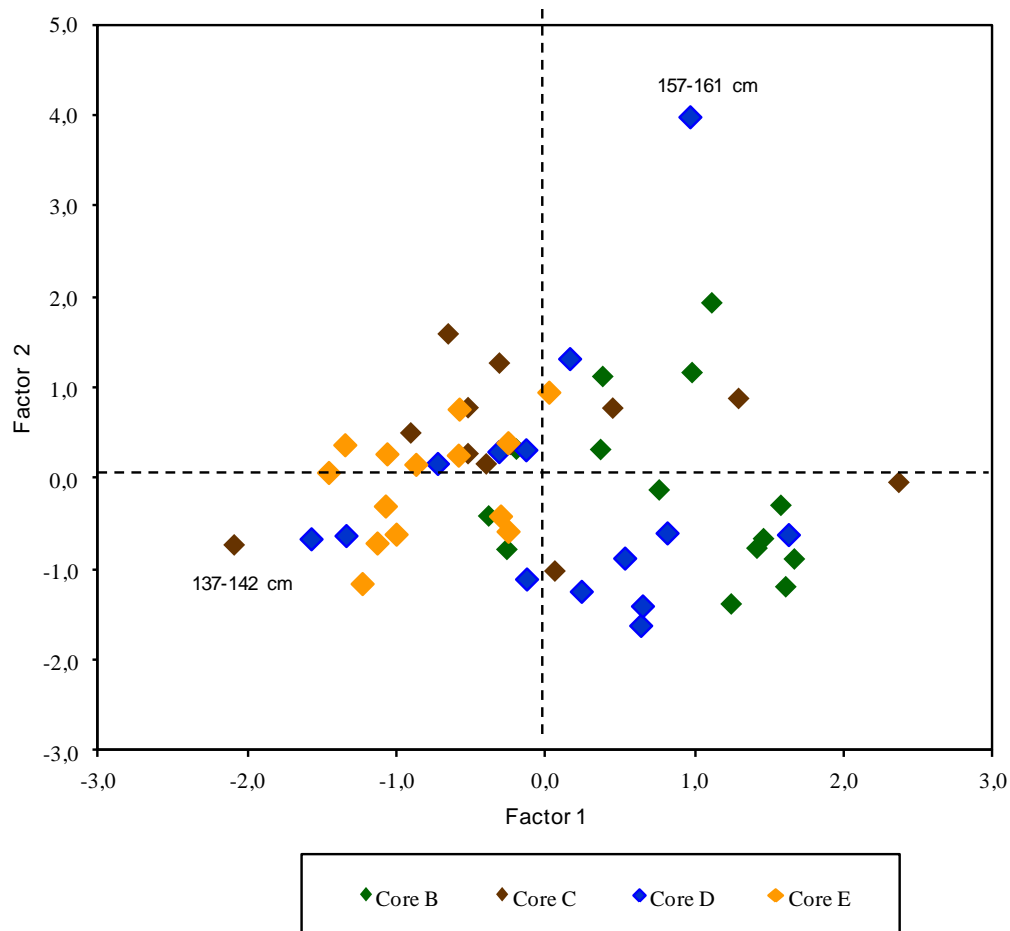


Figura 86. Representação gráfica dos fatores *scores* para os *cores* B a E (fator 1 vs fator 2).

Verifica-se que os *cores* B a E podem ser separados uns dos outros através de dois componentes. A existência de algumas diferenças nas concentrações e as correlações entre eles (Figuras 81 a 84) parecem ser suficientes para distinguir o local de amostragem B, do local de amostragem E (localizados nos extremos da região amostrada).

3.4.4.1. Comparação geoquímica dos *cores* com a caracterização geológica e sedimentar do Atlântico Norte

Na Tabela 61 apresenta-se o valor médio, mínimo e máximo para os *cores* A a E da fração < 63 μm , a mineralogia associada a esta fração (calcite, plagioclase, magnetite e quartzo), o CaCO_3 e os elementos maioritários e minoritários. Os valores de concentração apresentados e discutidos neste âmbito correspondem à fração < 2 mm, digestão total para todos os elementos, com exceção do Cd, Ni e Pb que foram digeridos utilizando a digestão parcial com HNO_3 . Na mesma Tabela foi efetuada uma compilação

de dados geoquímicos com o sinal das rochas basálticas e dos carbonatos presentes no oceano profundo, de modo a se poder comparar com os dados dos sedimentos em estudo. Nesta compilação foram utilizados dados das rochas vulcânicas da ilha Terceira dos Açores (valor médio, mínimo e máximo) (Madureira et al., 2011), de duas rochas colhidas em dois locais próximos dos *cores* D e E (*Great Meteor* e *Cruiser*) (dados EMEPC não publicados), dos basaltos toleíticos e basaltos alcalinos (Chester and Jickells, 2012), a composição de carbonatos de oceano profundo (*Deep-sea carbonates*) (Chester and Jickells, 2012) e o valor médio de dois *cores* colhidos na planície abissal da Madeira (32°,53'-32°,30'N e 19°,16'-20°,21'W; colhidos a 3830 e 4660 m de profundidade e comprimento dos *cores* de 11 e 31 cm) durante o projeto *Biogeochemical Ocean Flux Study* 1987-1993 (BOFS in Cave et al., 2002). Os dados correspondem a um local considerado pelos autores como tendo níveis de concentração de referência (*background*) para os elementos considerados. Observando a Tabela 61 verifica-se que o *core* A apresenta, de um modo geral, valores idênticos aos basaltos toleíticos, basaltos alcalinos, às rochas da ilha Terceira (Madureira et al., 2011) e também valores da mesma ordem de grandeza às rochas colhidas no *Great Meteor* e *Cruiser*, em particular o Al, Si, Fe, Ca, Fe, K, P, Mg, Na, Li e Mn. Relativamente aos *cores* B a E, os valores de metais aproximam-se dos valores dos carbonatos do oceano profundo e em alguns casos dos valores dos BOFS, em particular o Al, Fe, Mn, P, Co, Sr, Si e Na.

De modo a comparar os resultados obtidos neste estudo com os dados de outros locais colocados, na Tabela 61 foram efetuados diagramas ternários com as variações relativas do teor em determinados elementos - diagramas ternários para os Al-Fe-Mg (a), Al-Fe-Ca (b), K-Na-Si (c), Ba-Sr-P (d), Ca-Al-Si (e) e Ba-Sr-Mg (f) (Figura 87). De referir que para o Mg não há valores para os carbonatos de oceano profundo, pelo que estes não aparecem representados nos diagramas ternários em que está presente o Mg.

Tabela 61. Concentrações de elementos majoritários e minoritários obtidos neste estudo e em outros locais.

		Core A	Core B	Core C	Core D	Core E	Basaltos Toleíticos †	Basaltos Alcalinos †	Madureira *	Carbonatos do oceano profundo †	Great Meter Φ	Crusier Φ	II (BOFS) σ
< 63µm	Media	55	76	66	62	62							
(%)	Mín,-Máx,	16-88	16-99	44-87	46-81	14-84							
CaCO₃	Media	7,1	84	87	89	91							81,9
(%)	Mín,-Máx,	3,2-12	78-90	74-91	84-89	88-94							80,2-83,2
Calci.	Media	55	99	99	99	99							
(%)	Mín,-Máx,	40-71	97-100	97-100	97-100	95-100							
Plag.	Media	31											
(%)	Mín,-Máx,	15,-40											
Magn.	Media	14											
(%)	Mín,-Máx,	9,0-14											
Qz.	Media	55											
(%)	amplitude	16-88											
Al	media	8,6	1,4	1,2	1,1	0,82	7,38	7,75	8,00		5,898	8,216	1,31
(%)	Mín,-Máx,	7,9-9,0	1,0-2,0	0,56-2,2	0,57-1,7	0,43-1,1			6,97-8,93	2			1,26-1,38
Si	Media	21	2,7	2,1	1,9	1,2	23	21,7	23	3,2	17,4	19,6	
(%)	Mín,-Máx,	17-25	1,0-4,3	1,0-6,7	0,79-3,0	0,50-3,0			22-28				
Fe	Media	5,8	0,35	0,27	0,25	0,14	8,76	9,45	8,13	0,9	11,221	10,808	0,885
(%)	Mín,-Máx,	5,3-6,3	0,23-0,51	0,11-0,43	0,073-0,47	0,052-0,31			5,20-9,70				0,835-0,920
Ca	Media	11	84	103	92	91	7,36	7,38	6,24	31,24	8,907	5,443	
(%)	Mín,-Máx,	9,4-14	54-128	72-158	57-186	71-117			0,740-8,14				
K	Media	2,6	0,41	0,43	0,26	0,20	0,315	0,697	1,11	0,29	1,129	0,896	
(%)	Mín,-Máx,	2,3-2,8	0,26-0,54	0,22-1,3	0,12-0,48	0,096-0,28			0,589-2,46				
P	Media	0,37	0,035	0,049	0,032	0,038	0,147	0,209	0,337	0,035	0,419	0,406	0,033
(%)	Mín,-Máx,	0,34-0,39	0,022-0,045	0,039-0,056	0,025-0,039	0,025-0,048			0,149-0,638				0,029-0,036
Mg	Media	2,7	0,42	0,49	0,41	0,42	5,06	4,91	3,48		6,35	2,06	
(%)	Mín,-Máx,	2,4-3,0	0,32-0,59	0,38-0,66	0,28-0,78	0,31-0,55			0,996-7,04				
Na	Media	3,9	1,5	1,5	1,3	1,2	1,58	2,17	2,77	2	1,61	2,23	
(%)	Mín,-Máx,	3,4-4,2	1,3-1,9	1,1-2,2	0,99-1,9	0,87-1,7			1,83-4,21				
Ba	Media	782	611	414	334	207	14	498	432	190	430	117	
(mg kg ⁻¹)	Mín,-Máx,	693-826	179-1061	183-602	154-1316	90-542			188-883				

Tabela 61 (continuação). Concentrações de elementos majoritários e minoritários obtidos neste estudo e em outros locais.

		Core A	Core B	Core C	Core D	Core E	Basaltos Tolelíticos †	Basaltos Alcalinos †	Madureira *	Carbonato s do oceano profundo σ	Great Meter Φ	Crusier Φ	Il (BOFS) σ
Sr (mg kg ⁻¹)	Media	893	2382	2591	2475	2498	130	815	587	2000	1103	416	
	Min,-Máx,	847-940	1613-3746	1565-3384	1454-4900	1731-3098			420-717				
Mn (mg kg ⁻¹)	Media	1311	345	268	248	183	1239	1084		1000	1472	1348	500
	Min,-Máx,	1213-1395	204-441	193-348	139-339	85-252							466-532
Li (mg kg ⁻¹)	Media	11	7,6	6,1	6,5	4,4				5	9,7		
	Min,-Máx,	9,8-13	5,4-11	1,9-11	3,7-9,1	2,9-5,7							
Be (mg kg ⁻¹)	Media	0,52	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4							
	Min,-Máx,	0,46-0,61	—	—	—	—							
Co (mg kg ⁻¹)	Media	—	2,3	2,9	2,1	2,3	32	25	32	7	63	37	
	Min,-Máx,	—	<0,4-3,6	<0,4-4,5	1,3-3,1	0,69-4,0			5-49				
As (mg kg ⁻¹)	Media	2,8	1,6	1,8	1,2	1,3				1		72	<1
	Min,-Máx,	1,8-3,9	0,83-2,0	1,3-2,9	0,54-1,8	0,74-2,1							
Cu (mg kg ⁻¹)	Media	22	23	15	18	12	77	36	35	50	38,4	130	40
	Min,-Máx,	20-24	13-28	9,8-23	9,9-24	8,6-17			11-83				19-47
Ni (mg kg ⁻¹)	media	10	7,4	6,0	5,5	4,5	97	51	66	35	160	71	13
	Min,-Máx,	3,8-17	4,7-9,1	<2-10	2,3-8,7	2,7-6,4			0,5-283				
Zn (mg kg ⁻¹)	Media	88	14	12	10	6,5			99	35			21
	Min,-Máx,	86-91	8,0-20	7,0-23	5,1-16	4,6-9,7			71-124		114,4	151	20-21
V (mg kg ⁻¹)	Media	151	12	8,7	7,5	4,1	292	252	266	20	443,2	504	31
	Min,-Máx,	129-164	6,1-18	5,2-19	2,7-12	2,1-8,1			45-346				26-33
Cr (mg kg ⁻¹)	Media	24	7,9	5,7	6,4	4,0	297	67	162	11	317,3	60	23
	Min,-Máx,	16-39	3,4-12	3,6-12	2,4-11	2,1-6,0			10-706				19-28
Pb (mg kg ⁻¹)	Media	2,5	<2	<2	<2	<2			2,5	9	1,4	5,0	
	Min,-Máx,	<2-7,4	—	—	—	—			1,1-6,9				
Cd (mg kg ⁻¹)	Media	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3				0,23	0,2	<0,5	

Min,- Mínimo, Máx.- Máximo, Fração fina (< 63µm), carbonato de cálcio (CaCO₃), calcite (Calci.), plagioclase (Plag.), magnetite (Magn.),quartzo (Qz.), alumínio (Al), silício (Si), ferro (Fe), cálcio (Ca), potássio (K), fósforo (P), magnésio (Mg), sódio (Na), bário (Ba), estrôncio (Sr), manganês (Mn), lítio (Li), berílio (Be), cobalto (Co), arsênio (As), cobre (Cu), níquel (Ni), zinco (Zn), vanádio (V),crômio (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd).

† Chester and Jickells, 2012; *Madureira et al., 2011; σCave et al., 2002; Φ Dados EMEPC.

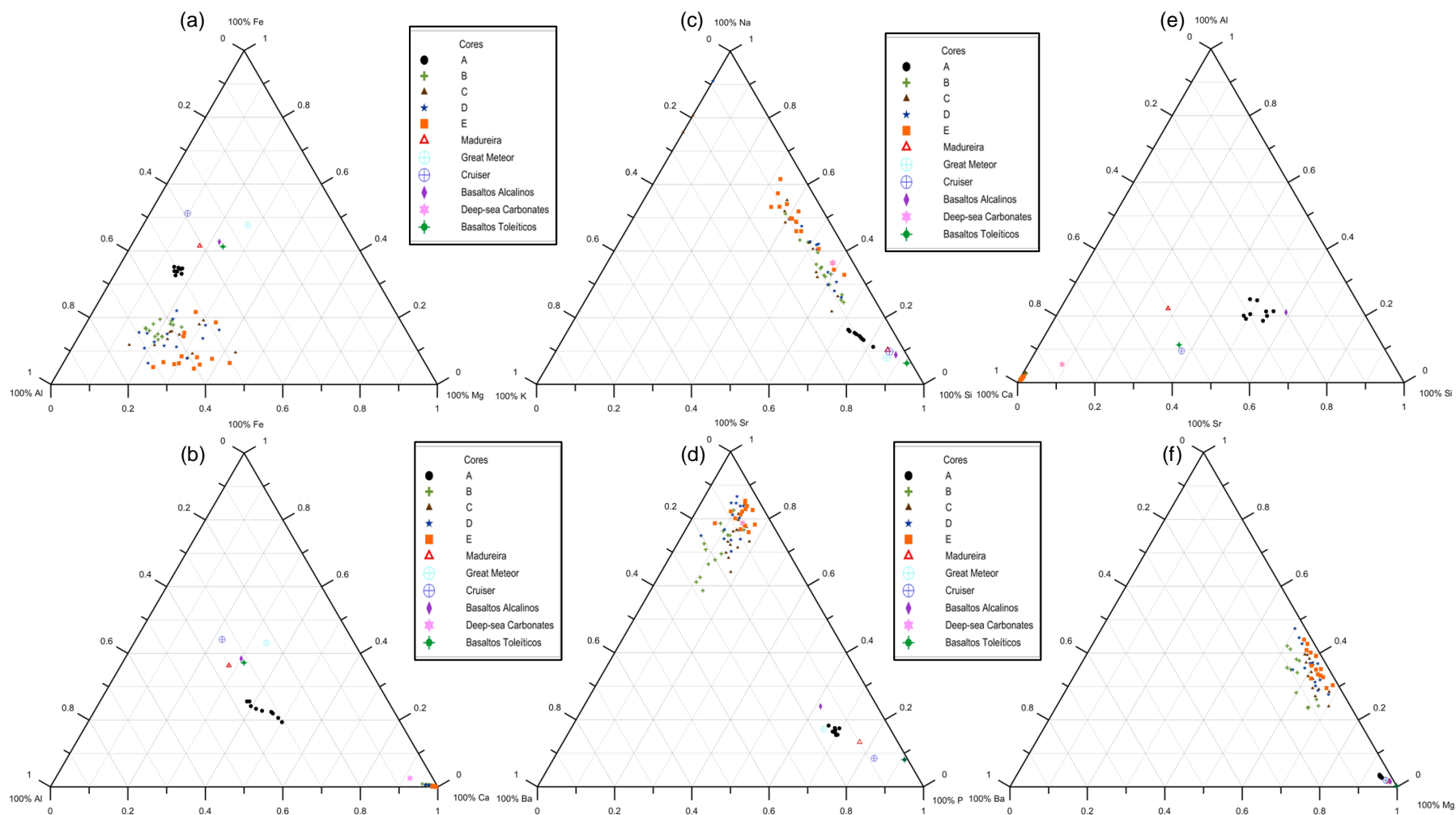


Figura 87. Diagramas ternários para o Al-Fe-Mg (a), Al-Fe-Ca (b), K-Na-Si (c), Ba-Sr-P (d), Ca-Al-Si (e) e Ba-Sr-Mg (f).

A Figura 87 confirma que, de um modo geral e para o *core* A as proporções relativas dos diferentes elementos se aproximam dos resultados de Madureira et al. (2011), ou seja, da composição dos basaltos em geral, enquanto que para os *cores* B a E as proporções relativas dos diferentes elementos se aproximam da composição dos carbonatos de oceano profundo.

A representação ternária do Al-Fe-Mg (Figura 87 (a)) permite verificar que o *core* A apresenta os valores mais altos de Fe em relação às amostras em estudo, mas valores ligeiramente inferiores aos existentes na composição dos basaltos, enquanto os *cores* B a E apresentam uma distribuição mais heterogénea do Fe. Nesta representação é evidente um gradiente para os valores de Fe entre os *cores* B a E, com o E a apresentar os valores mais baixos de Fe, ou seja, há uma diminuição de Fe com o afastamento às ilhas dos Açores (principal fonte detrítica para a área em estudo) e à Crista Média Atlântica. A distribuição é mais homogénea para o *core* A, enquanto para os restantes *cores* esta é heterogénea, principalmente para o *core* E, observando-se uma diferenciação vertical nos valores de Al e Mg entre as amostras.

Na Figura 87 (b) (Al-Fe-Ca), como os *cores* B a E apresentam uma percentagem elevada de Ca, as amostras estão juntas e próximo do vértice correspondente a 100% de Ca. De referir que os sedimentos carbonatados do oceano profundo estão próximos deste mesmo vértice, enquanto todas as outras amostras, incluindo o *core* A, se afastam. Os dois diagramas confirmam a origem detrítica do *core* A, com características semelhantes às amostras basálticas. Os valores de Ca no *core* A são diferenciáveis na vertical e os pontos sofrem um afastamento entre eles; este *core* apresenta maior teor de Ca que as rochas basálticas.

Na Figura 87 (e) (Ca-Al-Si) os *cores* B a E apresentam uma distribuição muito homogénea, com valores de cerca de 98% para o Ca, estando a amostra representativa de carbonatos de oceano profundo próximo destas. Para o *core* A esta distribuição não é tão homogénea, com valores mais altos de Al e Si. A representação K-Na-Si (Figura 87 (c)) mostra valores de Si mais elevados para o *core* A e mais baixos para o *core* E, confirmando os valores característicos de material detrítico para o *core* A. Os sedimentos carbonatados do oceano profundo estão localizados em ambos os diagramas próximo dos *cores* B a E.

Na Figura 87 (d) (Ba-Sr-P) e (f) (Ba-Sr-Mg) verifica-se que o *core* A apresenta uma distribuição homogénea e próxima dos vértices do Mg e do P, enquanto os sedimentos

dos *cores* B a E apresentam proporcionalmente valores muito mais elevados de Sr e os *cores* B e C de Ba.

Para se compararem os resultados obtidos nos *cores* A a E com os sedimentos colhidos no âmbito do projeto BOFS, que foram assumidos como valores de *background* e correspondem a uma mistura de material biogénico e material detrítico (Cave et al., 2002), foram efetuadas normalizações das concentrações de ambos os sedimentos. As concentrações correspondentes à camada superficial (~16 cm) de cada um dos *cores* A a E colhidos no âmbito deste trabalho, assim como as concentrações dos metais nos carbonatos de oceano profundo (Chester and Jickells, 2012) foram normalizadas com as concentrações dos sedimentos dos *cores* do projeto BOFS (Cave et al., 2002) conforme apresentado na Figura 88. Nas amostras em estudo, para efeitos de comparação, esta é restringida à primeira camada sedimentar, em regra aos primeiros 16 cm, pois de acordo com a datação efetuada, estes *cores* correspondem a períodos anteriores a 43 000 anos BP e os sedimentos colhidos no âmbito do projeto BOFS também correspondem a uma camada superficial.

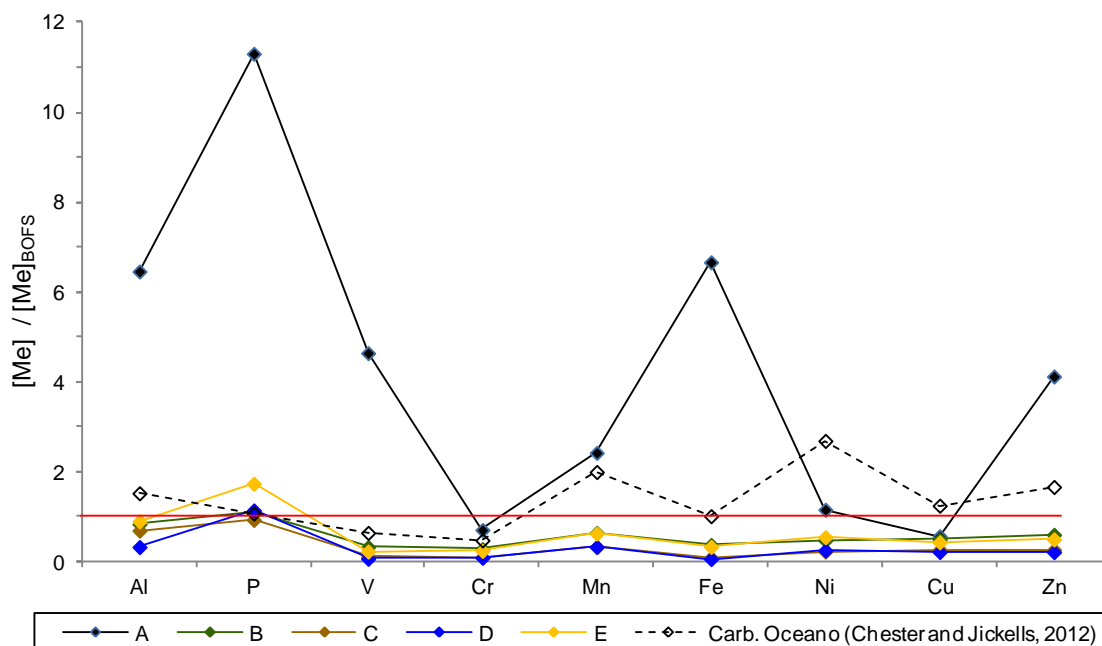


Figura 88. Razão entre as concentrações (adimensional) dos metais na camada superficial (~16 cm) nos *cores* A a E, nos carbonatos de oceano profundo e nos sedimentos BOFS para os diferentes metais. A vermelho está representada a linha de base.

A concentração de CaCO_3 nos *cores* do projeto BOFS varia entre 80 e 83%, com as concentrações de Al a variarem entre 1,2 e 1,4% e de Fe de 0,8 a 0,9%. Nas amostras

em estudo, o *core* A apresenta valores de CaCO_3 de 11%, o Al 8,5% e o Fe 5,9%. Para os *cores* B a E, os valores de CaCO_3 variam entre 87 e 95%, com as concentrações de Al a variarem entre 0,43% e 1,2% e de Fe de 0,052% e 0,31%. Verifica-se um enriquecimento do P para o *core* E, possivelmente explicado por um aumento de produtividade associado às montanhas submarinas. Os restantes elementos apresentam valores inferiores aos sedimentos do projeto BOFS e aos carbonatos de oceano profundo, o que indica que estes sedimentos se caracterizam por baixa influência detrítica. Para o *core* A verifica-se um enriquecimento do Al, P, V, Mn, Fe, Ni e Zn, o qual é consistente com a localização deste *core* sujeito a uma componente detrítica importante e de origem basáltica.

Na tentativa de encontrar um sinal hidrotermal, aplicou-se o índice de Boström às amostras em estudo (principalmente *core* A). Boström et al. (1969) identificaram os metais associados com áreas de elevados fluxos de calor, como Fe, Mn, Cu, Ni para caracterizar o sinal hidrotermal dos sedimentos metalíferos, tendo observado uma característica importante destes sedimentos que é serem pobres em elementos litogénicos como o Al. Este padrão de enriquecimento e diminuição foi utilizado por Boström et al. (1969) para caracterizar a assinatura hidrotermal, tendo proposto a utilização do índice $100 \times \text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$ para distinguir sedimentos metalíferos e não metalíferos (pelágicos). Este índice assume que o Al nos sedimentos pelágicos é derivado apenas de fontes continentais e que a razão Fe/Al e Mn/Al para o material detrítico continental tem uma gama de valores muito estreita. Segundo Boström et al. (1969) os sedimentos metalíferos apresentam valores do índice menores que 10, enquanto os sedimentos pelágicos, compostos apenas por uma mistura de material biogénico e detrítico, apresentam valores de índice maiores que 60.

Na Figura 89 apresenta-se a aplicação deste índice na camada superficial (~16 cm) dos *cores* A, B, C, D e E e ainda aos *cores* do projeto BOFS.

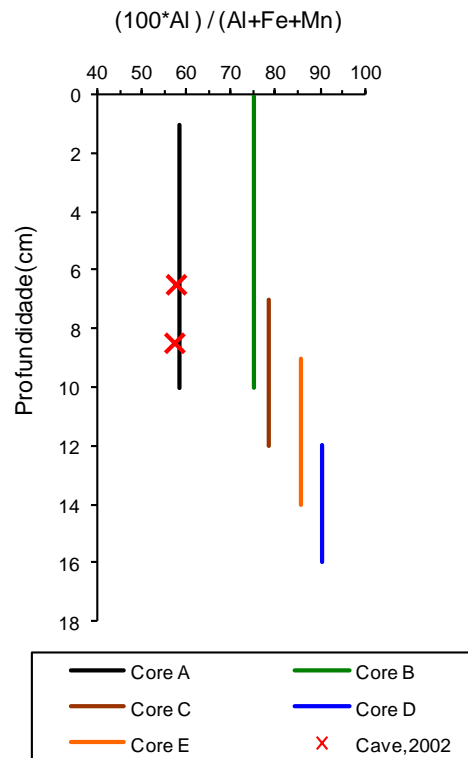


Figura 89. Índice de Boström (Boström et al., 1969) aplicado aos cores A a E e aos cores recolhidos no âmbito do projeto BOFS.

Os sedimentos colhidos durante o projeto BOFS e utilizados por Cave et al. (2002), apresentam valores de referência com um índice de Boström de cerca de 60. Os resultados de sedimentos com uma componente hidrotermal elevada (*Core Rainbow*) apresentam índices menores, variando entre 20 a 25 (Cave et al., 2002).

Para o local de amostragem A, o valor observado para o índice de Boström é 58 e idêntico às amostras do projeto BOFS, indicando que o sedimento superficial do local A apresenta na sua constituição uma mistura de material biogénico e detrítico. A camada superficial dos outros quatro cores, apresenta valores de índice a variarem entre 69 a 92, sendo os valores mais elevados correspondentes aos cores D e E (montanhas submarinas), indicando sedimentos com uma quantidade baixa de material detrítico, formado principalmente por material biogénico carbonatado, sem influência direta de fontes continental/vulcânica ou de componente hidrotermal. Os valores do índice de Boström para os locais de amostragem B, C, D e E são mais próximos dos sedimentos carbonatados do oceano profundo (67) e das poeiras do Norte de África (59-77) (Chavagnac et al., 2008), mas claramente distintos dos basaltos da Crista Média Atlântica (50-55) (Niu et al., 2001), basaltos alcalinos e rochas do *Great Meteor* e *Cruiser* (34-49) e

do *Rainbow* peridotite/serpentinite (1-25) (Cave et al., 2002) que são as outras potenciais fontes litogénicas.

Em síntese, os resultados para o Al, Fe, K, P, As, Cu, Ni, Zn, V, Cr, Li, Pb, Cd, Co e Na presentes nos *cores* B, C, D e E sugerem que os sedimentos destes *cores* são comparáveis aos sedimentos de fundo carbonatados e aos dos locais do projeto BOFS (Cave et al., 2002), apresentando concentrações do mesmo nível ou inferiores. As concentrações de Mn também são baixas, por vezes até menores que as dos sedimentos carbonatados e *cores* do projeto BOFS. Pelo contrário, as concentrações de Ca são superiores confirmando a origem biogénica carbonatada destes sedimentos.

Os resultados obtidos confirmam as características diferentes dos sedimentos do *core* A, que resulta da mistura de material detrítico com material carbonatado mas sem sinal hidrotermal, relativamente aos sedimentos dos *cores* B a E. O *core* B localizado entre a Crista Média Atlântica e a montanha submarina *Atlantis* (3557 m de profundidade), embora seja maioritariamente carbonatado tem um contributo detrítico demonstrado pelos valores superiores do índice de Boström. Contudo, é evidente um decréscimo da influência detrítica para sul e para os *cores* recolhidos nas vertentes da montanha submarina *Great Meteor* (D e E). Os *cores* D e E têm teores menores para todos os elementos com exceção do P, possivelmente associado com a produtividade e oceanografia particular das montanhas submarinas. O *core* C, recolhido numa planície abissal (entre as montanhas *Cruiser* e *Irving*), apresenta aparentemente uma sedimentação mais contínua, contudo com características geoquímicas mais próximas do *core* B do que do D e E.

3.4.5. Mercúrio

Os teores de mercúrio encontrados no local A são cerca de três vezes superiores aos valores encontrados nos locais C, D e E e cerca de duas vezes superiores ao encontrado no local B (Palma et al., 2009).

As distribuições verticais do mercúrio total (Figura 60) mostram que nos *cores* B, C, D e E essa distribuição é uniforme, com uma ligeira tendência para concentrações mais elevadas em camadas mais profundas, nomeadamente para o *core* B nas camadas 174-179 cm e 201-205 cm, no *core* C na camada 116-122 cm, no *core* D nas camadas 82-77 cm e 221-227 cm e no *core* E na camada 256-265 cm. No *core* A as concentrações de mercúrio total apresentam um perfil mais disperso, com um intervalo entre 2,4 e 7,4 ng g⁻¹.

De referir que o *core* C é o que apresenta uma menor variação entre o valor mínimo e máximo (0,47 a 1,9 ng g⁻¹).

Para cada local de amostragem foram efetuadas correlações de Pearson entre as concentrações de mercúrio e os parâmetros característicos da geoquímica do sedimento, Al, Fe, Li, Mn, COT, CaCO₃ e fração granulométrica < 63 µm. Apresentam-se as correlações na Tabela 62, na qual os valores assinalados a mais claro são os que não apresentam correlação significativa para um grau de confiança de 90% (p< 0,10) (Palma et al., 2009).

Tabela 62. Correlação de Pearson - Hg vs Al, Fe, Li, Mn, TOC, CaCO₃ e fração granulométrica < 63 mm.

Core	n	Al	Fe	Li	Mn	COT	CaCO ₃	< 63 µm
A	9	-0,772	-0,649	0,574	-0,706	0,632	0,954	0,702
B	14	0,008	-0,044	0,076	-0,509	0,483	-0,264	-0,139
C	11	0,588	0,246	0,030	-0,112	-0,060	-0,482	0,049
D	14	-0,275	0,026	-0,297	0,027	-0,015	0,111	-0,233
E	14	0,433	0,044	0,329	0,590	0,471	-0,447	-0,137

Os valores assinalados a cinzento são os que não apresentam correlação significativa para um grau de confiança de 90% (p<0,10).

Para o *core* A verifica-se uma correlação significativa positiva do Hg com a fração granulométrica < 63 µm, COT e CaCO₃, respetivamente, r=0,702, r=0,632, r=0,954 para p=0,05, e uma correlação significativa negativa com o Al, Fe e Mn, r=-0,772, r=-0,649 e r=-0,706, respetivamente para p=0,05.

Nos locais B, C, D e E, com valores mais baixos de mercúrio, só se observa uma correlação significativa do Hg para o *core* C com o Al (r=0,588) e para o *core* E com o Mn (r=0,590), ou seja não apresentam correlações significativas com as características geoquímicas do sedimento.

Como já foi referido anteriormente, o *core* A é distinto dos restantes *cores*, nomeadamente quanto às concentrações de Al, Fe, Mn, Li, COT, CaCO₃ e fração granulométrica < 63 µm. Estas diferenças são responsáveis pelas correlações significativas encontradas para o *core* A e não para os outros *cores*.

A caracterização do sedimento, juntamente com a distribuição vertical do Hg, pode fornecer informação sobre as fontes potenciais e deposição do Hg com o tempo. As partículas que se depositam no leito do oceano cobrem sucessivamente as camadas sedimentares que se constituem. Com o tempo as camadas mais profundas deixam de

estar em contacto com a coluna de água, e representam as condições ambientais correspondentes a um determinado período de tempo. Assim, o aumento da concentração de Hg nos perfis verticais nos montes submarinos a sul do arquipélago (entre 100 e 200 cm de profundidade), com exceção do *core* C, pode representar um registo na dinâmica do Hg, ou seja, maior atividade tectónica.

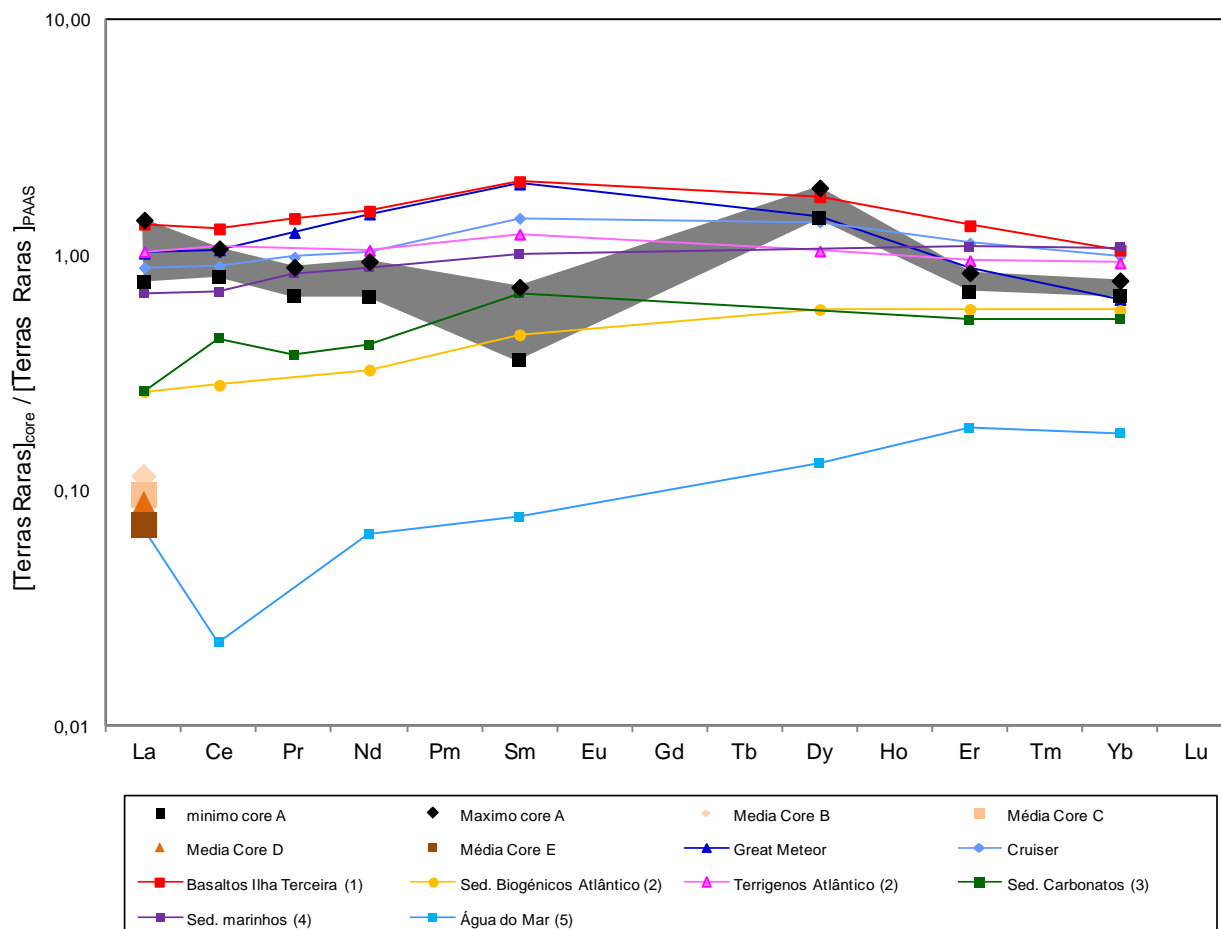
As principais fontes de mercúrio na região parecem ser devidas à atividade vulcânica, acima do nível do mar ou à deposição atmosférica. A última erupção acima do nível do mar ocorreu em 1957, na ilha do Faial - erupção dos Capelinhos. As erupções submarinas, podem também contribuir para o aumento das concentrações de Hg (Kotnik et al., 2007).

3.4.6. Terras raras

Na Figura 90 apresentam-se as concentrações de terras raras normalizadas para a composição dos *Post-Archaean Australian Shales* (PAAS) (Taylor and McLennan, 1985) para o *core* A (valores mínimo e máximo) e o La para os *cores* B a E (valor médio). Para comparação foram também colocados os valores de rochas colhidas nas montanhas submarinas do *Great Meteor* e do *Cruiser*, Basaltos da ilha Terceira (Madureira et al., 2011), sedimentos biogénicos e terrígenos do Atlântico (Othman et al., 1989), sedimentos carbonatados (Chester and Jickells, 2012), sedimentos marinhos (Wildeman and Haskin, 1965) e a água do mar (Elderfield and Graves, 1982).

Os valores das terras raras são mais elevados nos sedimentos terrígenos do *core* A de origem basáltica (Dubinin, 2004), relativamente aos *cores* B a E. Os níveis baixos de terras raras encontrados nos *cores* B a E, estão provavelmente relacionados com a forte componente em oozes carbonatadas observadas (Chavagnac et al., 2005).

Os valores das terras raras para a água do mar são significativamente mais baixos (Wildeman and Haskin, 1965) e não refletem a distribuição das mesmas nos sedimentos. Para os *cores* B a E, o La apresenta valores da mesma ordem de grandeza da água do mar, provavelmente devido à elevada quantidade de carbonato de cálcio nestes *cores*, que diluem todos os elementos litogénicos e antropogénicos.



(1) Basaltos Ilha Terceira (Madureira et al., 2011), (2) Sedimentos biogénicos e terrígenos do Atlântico (Othman et al., 1989), (3) Sedimentos Carbonatados (Chester and Jickells, 2012), (4) Sedimentos marinhos (Wildeman and Haskin, 1965), (5) Água do mar (Elderfield and Graves, 1982).

Figura 90. Razão entre as concentrações (adimensional) das terras raras e as concentrações dos PAAS para as diferentes terras raras: *core A* representado a cinzento com os pontos máximos e mínimos, valores médios de La nos *cores B* e *E* e comparação com o *Great Meteor*, o *Cruiser*, basaltos da ilha Terceira, sedimentos biogénicos e terrígenos do Atlântico, sedimentos carbonatados, sedimentos marinhos e da água do mar.

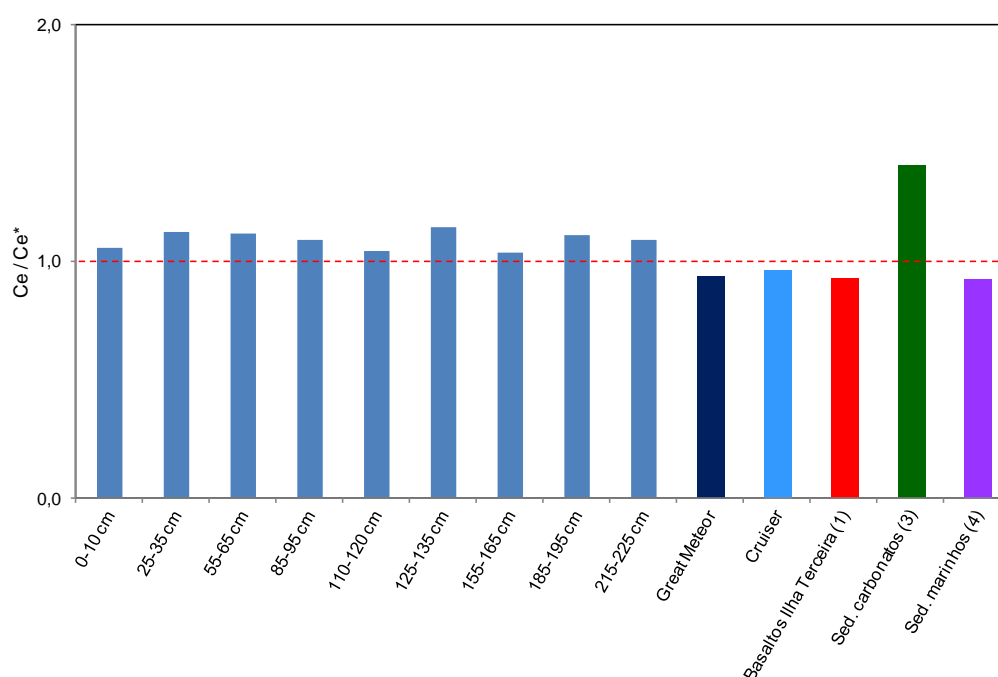
Os basaltos da ilha Terceira (Madureira et al., 2011), as rochas basálticas do *Great Meteor* e do *Cruiser*, os sedimentos terrígenos do Atlântico e os sedimentos marinhos apresentam um padrão distribuição de terras raras idêntico ao *core A*, com exceção dos valores de Sm que são mais baixos no *core A*. Os sedimentos carbonatados e os sedimentos biogénicos do Atlântico apresentam o mesmo padrão de variação, embora com valores mais baixos de terras raras do que o *core A*, com exceção do Sm que é da mesma ordem de grandeza.

A assinatura das terras raras no *core A* é compatível com um sedimento derivado de rochas basálticas, mas com alguma componente biogénica carbonatada. As terras raras apresentam uma assinatura no *core A* compreendida entre os dois tipos de

sedimentos, rochas basálticas e os sedimentos biogénicos do Atlântico e sedimentos carbonatados.

Os desvios de Ce (Figura 91) relativamente às restantes terras raras, definidos como anomalias de Ce (Taylor and McLennan, 1985) foram calculados através da equação 5:

$$Ce/Ce^* = (Ce/Ce_{PAAS}) / [(La/La_{PAAS} + Pr/Pr_{PAAS})/2] \quad (5)$$



(1) Basaltos Ilha Terceira (Madureira et al., 2011), (3) Sedimentos Carbonatados (Chester and Jickells, 2012), (4) Sedimentos marinhos (Wildeman and Haskin, 1965).

Figura 91. Anomalia Ce/Ce* para o core A e sua comparação com *Great Meteor*, *Cruiser*, basaltos da ilha Terceira, sedimentos biogénicos e terrígenos do Atlântico, sedimentos carbonatados e sedimentos marinhos.

Verifica-se uma ténue anomalia positiva para os sedimentos das diferentes camadas do core A, com Ce (Ce/Ce*)_{PAAS média}=1,09, que pode estar relacionada com a existência de feldspatos e vidro vulcânico nestas camadas do core A (Tlig and Steinberg, 1982). Os basaltos da ilha Terceira, os basaltos do *Great Meteor* e do *Cruiser* e os sedimentos marinhos são caracterizados por anomalias negativas de Ce/Ce* 0,94, 0,95, 0,98 e 0,93, respetivamente. A anomalia Ce/Ce* para os sedimentos carbonatados profundos é positiva e de 1,43.

As razões de (La/Sm)_n, (Nd/Yb)_n, (La/Yb)_n são apresentadas nas Tabelas 63 e 64 para as diferentes camadas do core A e para comparação apresentam-se também os valores para os basaltos da ilha Terceira (Madureira et al., 2011), os sedimentos

biogénicos e terrígenos do Atlântico (Othman et al., 1989), os sedimentos carbonatados (Chester and Jickells, 2012), os sedimentos marinhos (Wildeman and Haskin, 1965) e a água do mar (Elderfield and Graves, 1982). Na Figura 92 apresentam-se os perfis das mesmas razões para o *core A*.

Tabela 63. Razões (La/Sm)_n, (Nd/Yb)_n, (La/Yb)_n, Ce/Ce* para o *core A*.

	Core A								
	camada (cm abaixo da superfície)								
	0-10	25-35	55-65	85-95	110-120	125-135	155-165	185-195	215-225
(La/Sm) _n	1,31	2,14	1,74	1,85	1,31	1,29	1,37	1,40	1,51
(Nd/Yb) _n	1,25	0,94	1,15	1,08	1,28	1,27	1,26	1,22	1,35
(La/Yb) _n	1,40	1,09	1,55	1,23	1,42	1,51	1,40	1,35	1,43
Ce/Ce*	1,06	1,13	1,12	1,09	1,04	1,15	1,04	1,11	1,09

Tabela 64. Razões (La/Sm)_n, (Nd/Yb)_n, (La/Yb)_n, Ce/Ce* para *Great Meteor*, *Cruiser*, basaltos da ilha Terceira, sedimentos biogénicos e terrígenos do Atlântico, sedimentos carbonatados, sedimentos marinhos e da água do mar.

	Great Meteor	Cruiser	Basaltos (1)	Sed, Biogénicos (2)	Sed, Terrígenos (2)	Sed, Carbonatados (3)	Sed, Marinhos (4)	Água do mar (5)
(La/Sm) _n	0,51	0,62	0,66	0,57	0,84	0,38	0,68	0,90
(Nd/Yb) _n	2,3	1,0	1,5	0,56	1,1	0,78	0,82	0,37
(La/Yb) _n	1,6	0,89	1,3	0,45	1,1	0,49	0,64	0,39
Ce/Ce*	0,93	0,96	0,93			1,4		0,92

1) Basaltos da ilha Terceira (Madureira et al., 2011), (2) Sedimentos biogénicos e terrígenos do Atlântico (Othman et al., 1989), (3) Sedimentos carbonatados (Chester and Jickells, 2012), (4) Sedimentos marinhos (Wildeman and Haskin, 1965).

Na Figura 92 pode verificar-se que as razões (Nd/Yb)_n e (La/Yb)_n têm um perfil em profundidade semelhante ao Ca e Si (Figuras 69 e 73, respetivamente), enquanto a razão (La/Sm)_n tem um perfil semelhante ao Al, Mn, ou Fe (Figuras 61), ou seja material mais terrígeno. As amostras do *Great Meteor*, do *Cruiser*, dos basaltos da ilha Terceira (Madureira et al., 2011), dos sedimentos terrígenos do Atlântico (Othman et al., 1989), dos sedimentos marinhos (Wildeman and Haskin, 1965), apresentam valores mais elevados de Sm, o que origina uma razão (La/Sm)_n inferior à do *core A*. Os sedimentos biogénicos do Atlântico (Othman et al., 1989) e os sedimentos carbonatados exibem valores ainda mais baixos, pois têm valores de La também mais baixos. O Yb apresenta valores semelhantes e por isso as variações encontradas na razão (La/Yb)_n estão relacionadas com os valores mais baixos de La.

A anomalia negativa registada na água do mar para a razão Ce/Ce* (Tabela 64) está relacionada com a anomalia positiva registada nos sedimentos carbonatados

(Chester and Jickells, 2012), indicando que a fonte do Ce nos sedimentos é a água do mar (Balaram et al., 2012).

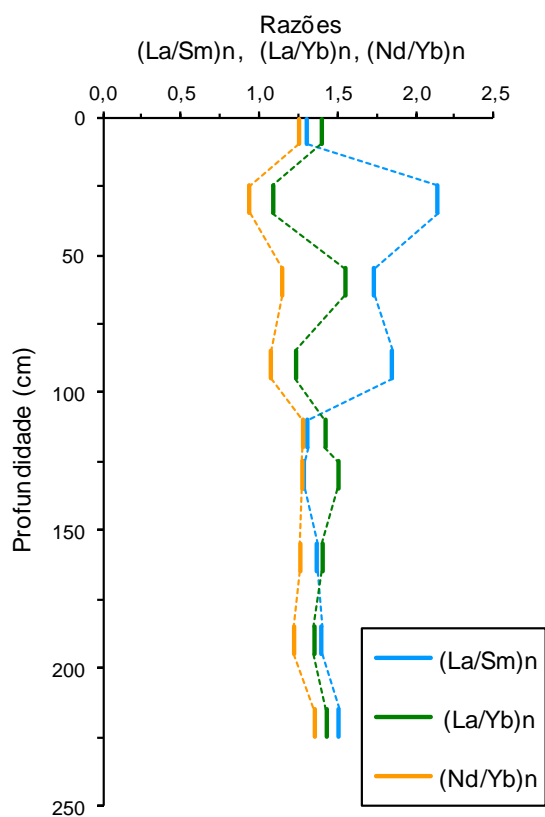


Figura 92. Razões (adimensional) (La/Sm)_n, (La/Yb)_n e (Nd/Yb)_n para o core A.

Os resultados obtidos para as terras raras no core A confirmam a origem de uma componente litogénica de origem basáltica, na componente marinha dominante, sendo esta responsável pelas variações observadas nos padrões de terras raras. A presença de detritos ao longo do core, que deverão ter sido originários das ilhas próximas, parece ser a responsável pela ligeira diminuição da anomalia positiva de Ce relativamente aos sedimentos carbonatados.

Capítulo 4 - Proposta de valores de referência para a concentração de metais e As na área estudada

Capítulo 4 - Proposta de valores de referência para a concentração de metais e As na área estudada

4.1. Critérios de avaliação e valores de referência existentes

Os recursos naturais, vivos e não vivos constituem uma das mais-valias dos projetos de extensão da plataforma continental, face ao potencial de desenvolvimento que podem suscitar com elevado impacto social e económico, de que são exemplo a exploração de recursos genéticos, já em curso em diversas aplicações na área farmacêutica, e dos recursos minerais, já objeto de vários concursos para a concessão de licenças de exploração (Abreu et al., 2012). A exploração inédita de recursos abrirá a janela ao conhecimento e originará o aumento da atividade, em qualidade e em diversidade, suscitando novos desafios para a ciência, para a exploração de base sustentada e sustentável, para o desenvolvimento, proteção e salvaguarda do oceano (Abreu et al., 2012). Neste âmbito, assume importância acrescida estabelecer com detalhe, abrangência e exatidão o estado ambiental da plataforma continental e massas de água, fixando valores de referência, em especial para as áreas nas quais não há registos de atividades humanas anteriores. Conhecer e posteriormente acompanhar o estado ambiental da plataforma continental, constitui-se assim como um processo urgente e fundamental para o conhecimento da situação dos recursos biológicos e minerais (vivos e não vivos), com o propósito de minimizar impactos que venham a ocorrer, garantindo uma exploração responsável. Tendo em consideração que se trata de regiões oceânicas caracterizadas por fortes dinâmicas no leito e camadas sedimentares subjacentes, o alargamento do conhecimento à “Área”, cuja exploração pode ocorrer sem o controlo direto dos estados costeiros, assume-se igualmente como processo essencial à exploração dos espaços sob soberania nacional.

Para a área em estudo, correspondente ao oceano Atlântico NE na região dos Açores e montes submarinos a sul (29-39°N e 27-32°W), não foram encontrados valores de referência mencionados na bibliografia, quer de âmbito internacional, quer de âmbito nacional. Esta lacuna deve-se possivelmente ao facto da área estudada não ser integralmente abrangida pelas convenções internacionais relevantes, como é o caso da Convenção OSPAR, que obriga as partes contratantes a adotar todos os passos para prevenir e eliminar a poluição e a tomar as medidas necessárias para proteger a área marítima contra os efeitos adversos das atividades humanas, para salvaguardar a saúde humana e conservar os ecossistemas marinhos e, quando praticável, restaurar as áreas

marinhas que tenham sido afetadas adversamente. A Convenção OSPAR abrange cinco regiões, localizadas a norte da área em estudo: I - Águas Árticas; II - Mar do Norte; III - Mares Célticos; IV - Golfo da Biscaya e Costa Ibérica; e V - Região biogeográfica da Macaronésia. Na Figura 93 representam-se as cinco regiões, assim como a área em estudo, assinalada a vermelho. De referir que apenas um dos pontos de amostragem – ponto A (ver Cap. 2 – Fig. 6 e Cap. 3 – Fig. 23) – está dentro da região V da OSPAR.

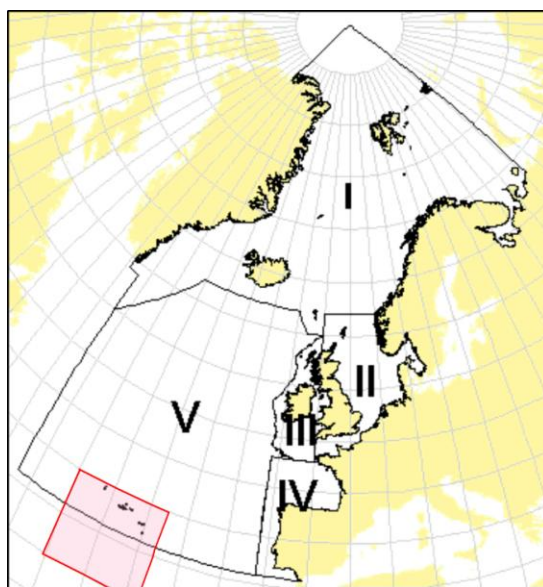


Figura 93. Mapa das regiões abrangidas pela convenção da OSPAR. Área em estudo neste trabalho assinalada a vermelho (<http://envlit.ifremer.fr/>).

A monitorização do ambiente marinho e a avaliação do estado de contaminação dos compartimentos água, sedimentos e seres vivos são aspetos contemplados na Convenção OSPAR, a ter em conta no desenvolvimento, elaboração de processos e de valores de referência que permitem estabelecer e acompanhar a evolução com detalhe, abrangência e exatidão do estado ambiental da plataforma continental. O anexo IV da Convenção (*Assessment of the quality of the marine environment*) estabelece os padrões para realizar aqueles processos, os quais são apoiados em métodos científicos e permitem avaliar a qualidade do ambiente marinho, contribuindo para o conhecimento, em particular a relação entre as fontes de poluição, as respetivas concentrações e os seus efeitos. Estas avaliações são apresentadas em relatórios próprios - *Quality Status Report*. Nos relatórios elaborados pela OSPAR para 2000 e 2010 foram utilizadas concentrações de referência (designadas como *Background Concentrations* – BC) e critérios de avaliação ecotoxicológicos (*Ecotoxicological Assessment Criteria* – EAC) para avaliar os dados de monitorização química (OSPAR, 2000, 2010). De 2000 para 2010, os critérios de avaliação ecotoxicológicos (EAC) evoluíram para critérios de avaliação

ambiental (*Environmental Assessment Criteria – EAC*) (OSPAR, 2004 e OSPAR, 2008). Na Tabela 65 apresentam-se as concentrações correspondentes aos critérios de avaliação ambiental para os metais e para o As em águas (OSPAR, 2000).

Tabela 65. Concentrações correspondentes aos critérios de avaliação ambiental para os metais e para o As em águas (OSPAR, 2000).

Elemento	EAC ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd	0,01 – 0,1 f
Hg	0,005 – 0,05 f
Pb	0,5 – 5 f
Cu	0,005 – 0,05 f
Zn	0,5 – 5 f
As	1 – 10 f
Cr	1 – 10 f
Ni	0,1 – 1 p

f – estabelecido, p – provisório; cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cobre (Cu), zinco (Zn), arsénio (As), crómio (Cr) e níquel (Ni).

Os critérios de avaliação ambiental são expressos por uma gama de concentrações para um determinado contaminante, definida pelos respetivos limites inferior e superior (*Lower-EAC* e *Upper-EAC*). As concentrações de referência (BC) correspondem às concentrações dos contaminantes em áreas de referência ou remotas, podendo ser baseadas em dados históricos ou em determinações contemporâneas, atribuindo-se o valor zero a compostos sintetizados. O critério de avaliação ambiental EAC permite estabelecer a situação dum contaminante em relação a potenciais efeitos crónicos adversos nas espécies marinhas, incluindo as mais sensíveis. Para concentrações desse contaminante abaixo do valor inferior do critério de avaliação ambiental (*Lower-EAC*), considera-se não existir risco para o ambiente, sendo improváveis efeitos biológicos inaceitáveis. Para concentrações desse contaminante acima do valor superior do critério de avaliação ambiental (*Upper-EAC*), existe risco para o ambiente, sendo prováveis os efeitos biológicos inaceitáveis. Este critério tem um significado ecotoxicológico e pode ser utilizado para identificar possíveis áreas de preocupação e quais as substâncias cuja monitorização deve ser prioritária (OSPAR, 2009a), designadamente quando as concentrações se encontram entre os valores inferior e superior do critério.

As concentrações de referência utilizadas nas avaliações referentes aos sedimentos são sujeitas a uma normalização geoquímica, baseada numa amostra contendo 5% de Al, que é característica do mar do Norte e do mar Céltico. Em regiões polares, onde predomina o gelo, a normalização baseada no Al é substituída pelo Li. Contudo, verificou-se que a normalização com o Al a 5% não é apropriada para a área

Ibérica, onde a concentração típica de Al é cerca de 2%, pelo que foi considerado que os sedimentos em Portugal e Espanha devem ser normalizados para 2% de Al (OSPAR, 2009b, OSPAR, 2012). Na Tabela 66 apresentam-se as concentrações de referência normalizadas para 5% de Al e os critérios de avaliação ambiental.

Tabela 66. Concentrações de referência (BC) e critério de avaliação ambiental (EAC) para sedimentos (mg kg^{-1}) (OSPAR, 2008, 2009a, b).

Elemento	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
BC sugeridos ⁽¹⁾	15	0,2	60	20	0,05	30	25	90
EAC (inferior) ⁽²⁾	1	0,1	10	5	0,05	5	5	50
EAC (superior) ⁽²⁾	10	1	100	50	5	50	50	500

(1) Concentrações de metal normalizadas com Al ou Li e Me/Al recalculado para uma composição de 50 g kg^{-1} Al (OSPAR, 2009a, b); (2) OSPAR, 2008; arsénio (As), cádmio (Cd), crómio (Cr) cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn).

4.2. Proposta de valores de referência para a área em estudo

Na área em estudo (29-39°N e 27-32°W) foram efetuadas colheitas de água ao longo da coluna de água em sete locais e de amostras de sedimento (*cores de gravidade*) em cinco locais. Foram identificadas diferentes massas de água e a concentração dos metais foi quantificada nas massas de água, sendo estas designadas genericamente, tal como anteriormente se referiu, como água superficial, água intermédia e água profunda. Na Tabela 67 apresenta-se o valor médio, mínimo e máximo correspondentes às concentrações dos elementos Cu, Cd, Pb e As nas diferentes massas de água.

Tabela 67. Valor médio, mínimo e máximo das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos elementos quantificados nas massas de água da região do Atlântico entre 29-39°N e 27-32°W.

		Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Água superficial 0 – 550 m	Média	0,23	0,03	0,15	1,3
	Mín.-Máx.	0,13-0,40	<0,03-0,07	<0,03-0,51	0,83-1,8
Água intermédia 550 – 1500 m	Média	0,27	0,05	0,15	1,4
	Mín.-Máx.	0,17-0,42	0,03-0,07	<0,03-0,28	1,1-2,1
Água profunda > 1500 m	Média	0,31	0,08	0,11	1,3
	Mín.-Máx.	0,23-0,40	0,05-0,09	0,04-0,20	1,3-1,4

Mín. – Mínimo; Máx. – Máximo; arsénio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu) e chumbo (Pb).

Comparando os valores obtidos neste estudo com os critérios de avaliação ambiental para as águas (OSPAR, 2000), verifica-se que para o Cu, para as três massas de água consideradas, os valores se encontram acima do limite superior do critério EAC. Contudo, verifica-se que os mesmos são da mesma ordem de grandeza dos encontrados

no oceano Atlântico Norte, oceano Pacífico Norte, Mar do Norte e Mar de Ross na Antártida (Abollino et al., 2001; Saager et al., 1997; Bruland, 1980) (Cap. 2, Tabela 23). No que respeita ao Cd verifica-se que os valores observados neste estudo se encontram entre os limites inferior e superior do critério EAC. Para o Pb, os valores observados encontram-se abaixo do limite inferior do critério EAC e para o As, os valores observados encontram-se próximos do limite inferior do critério EAC. Face ao que antecede, considera-se que os valores de concentração média dos elementos Cu, Cd e Pb e As apresentados na Tabela 67, podem ser considerados e propostos para concentrações de referência (BC) para as massas de água desta região do Atlântico (29-39°N e 27-32°W).

Sendo a monitorização do ambiente marinho o propósito para o estabelecimento de valores de referência, torna-se necessário garantir que estes são válidos para a presente era (época) geológica, ou seja, que não são afetados por alterações sedimentares significativas, como por exemplo as que ocorrem em períodos de alterações climáticas duradouras. Desta forma, na seleção das amostras de sedimentos para propor valores de referência, foi tida em consideração a sua idade, tendo sido escolhidas amostras do período desde o presente até próximo da última glaciação ou seja ~17 800 anos BP (Elias, 2007).

Os resultados obtidos para os *cores* A e B, mais próximos das ilhas, mostram que a primeira camada corresponde a sedimentos com idade inferior a ~12 500 anos BP, correspondentes ao Holocénico e para os *cores* C, D e E, mostram que a primeira camada corresponde a período próximo ao último máximo glacial (~17 800 anos BP) (Elias, 2007). Contudo, deve-se ter em consideração que no caso dos *cores* C, D e E, por se encontrarem na vertente de montanhas submarinas, o sedimento colhido pode ter uma idade real diferente do esperado devido a perturbação mecânica provocada pelo próprio *core* ou por escorregamentos. Assim, para efeitos de proposta de valores de referência e tendo em conta estas condicionantes, foram utilizados os resultados obtidos para a primeira camada dos *cores* A a E e aplicadas as normalizações recomendadas pela OSPAR (OSPAR, 2009a, b; OSPAR, 2012).

Uma vez que a normalização geoquímica deve ser feita em relação a uma amostra com 5% de Al (mar do Norte e mar Céltico) ou 2% de Al (área Ibérica) e que nas amostras colhidas se observou um teor de Al no *core* A com cerca de 8,5% e nos *cores* B a E entre 0,8 e 1,2%, aplicou-se uma normalização a 5% de Al no *core* A e a 2% de Al nos *cores* B a E. Considerou-se também que, uma vez que os teores em CaCO₃ no *core* A, quando comparados com os *cores* B a E, são cerca de dez vezes inferiores para os

primeiros 16 cm e catorze vezes inferiores para o *core* na sua totalidade, as concentrações dos elementos deveriam ser normalizadas para o CaCO_3 (Palma et al., 2009).

Apresentam-se na Tabela 68 as concentrações dos elementos As, Hg, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, para a primeira camada do *core* A normalizadas com 5% de Al e com 2% de Al para os *cores* B a E e normalizadas para o CaCO_3 . Para comparação de valores com outros estudos aplicou-se a mesma normalização a sedimentos de dois *cores* do projeto BOFS, que foi considerado pelos autores como tendo níveis de concentração de referência (*background*) para os elementos considerados (Cave et al., 2002).

Tabela 68. Concentrações de Hg (ng g^{-1}), As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (mg kg^{-1}), concentrações normalizadas com o Al e e normalizadas com o CaCO_3 .

Core		Hg (ng g^{-1})	As (mg kg^{-1})	Cr (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
A 0-10 cm	Me	7,4	3,3	16	23	15	7,4	87
	(Me/Al)*5	4,4	1,9	9,6	13	8,9	4,4	51
	(Me/Al)*5/ CaCO_3	41	18	91	127	84	41	482
B 0-10 cm	Me	1,5	1,7	6,5	20	6,2	<2	13
	(Me/Al)*2	2,8	3,1	12	36	11		23
	(Me/Al)*2/ CaCO_3	3,2	3,6	14	41	13		26
C 7-12 cm	Me	0,69	1,9	5,6	17	7,1	<2	10
	(Me/Al)*2	1,2	3,3	9,5	30	12		18
	(Me/Al)*2/ CaCO_3	1,3	3,6	10	33	13		20
D 12-16 cm	Me	2,3	0,76	2,4	11	3,0	<2	5,6
	(Me/Al)*2	5,0	1,7	5,2	24	6,6	—	12
	(Me/Al)*2/ CaCO_3	5,2	1,8	5,5	25	7,0	—	13
E 9-14 cm	Me	0,08	0,74	2,1	8,8	3,3	<2	4,6
	(Me/Al)*2	0,36	3,4	9,8	41	15		21
	(Me/Al)*2/ CaCO_3	0,40	3,7	10	43	16		22
BOFS	Me	—	<1	23	40	13	—	21
	(Me/Al)*2	—	—	35	61	20	—	32
	(Me/Al)*2/ CaCO_3	—	—	43	75	24	—	39

Alumínio (Al), mercúrio (Hg), arsênio (As), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb), zinco (Zn), carbonato de cálcio (CaCO_3), metal (Me).

Sendo a fonte vulcânica uma das possíveis origens de Hg (SEC, 2005), os valores de Hg mais baixos observados no *core* E (tanto em valor absoluto ($0,08 \text{ ng g}^{-1}$) como normalizado com o Al e com o CaCO_3 ($0,4 \text{ ng g}^{-1}$)), podem estar associados à maior distância a que este *core* se encontra das ilhas vulcânicas e da Crista Média Atlântica.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho para os *cores* A a E com os valores normalizados das concentrações nas amostras do projeto BOFS, verifica-se que, no *core* A, os valores são superiores aos valores dos BOFS para os elementos Cr, Cu, Ni,

Pb e Zn, enquanto que nos *cores* B a E são inferiores. As comparações efetuadas não se aplicam ao Hg e Pb, por não existirem dados para as amostras do projeto BOFS e não se aplicam ao As porque o limite de quantificação no projeto BOFS é $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que neste trabalho este limite é de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$.

Comparando os resultados obtidos nos *cores* A a E com as concentrações de referência (BC) da OSPAR (Tabela 66), verifica-se que os valores obtidos neste estudo são, em regra, inferiores. Comparando os resultados referentes aos *cores* B a E com os valores de EAC da OSPAR, 2009 (Tabela 66) verifica-se que os valores observados para os elementos As, Cr, Ni, Pb e Zn são inferiores aos *Lower-EAC*, com exceção dos valores de As e Ni para os *cores* B e C, os quais se situam entre o *Lower-EAC* e o *Upper-EAC*. Para o *core* A, os valores obtidos situam-se entre o *Lower-EAC* e o *Upper-EAC*. Para todos os *cores*, o Cu tem valores que se situam entre o *Lower-EAC* e o *Upper-EAC*.

Na Tabela 69 apresentam-se os valores de concentração obtidos para os outros elementos que, não sendo considerados tóxicos ou perigosos, permitem a caracterização geoquímica da região em estudo. Os valores apresentados dizem respeito à primeira camada de cada *core*.

Tabela 69. Concentrações de elementos nos sedimentos da primeira camada (0-16 cm) nos locais amostrados neste estudo.

Core	A 0-10 cm	B 0-10 cm	C 7-12 cm	D 12-16 cm	E 9-14 cm
CaCO ₃ (%)	11	87	90	94	94
Al (%)	8,5	1,1	1,2	0,91	0,43
Si (%)	25	2,4	1,7	0,94	1,6
Fe (%)	5,9	0,33	0,29	0,081	0,055
Ca (%)	13	101	86	87	108
K (%)	2,3	0,38	0,28	0,19	0,16
Mg (%)	2,4	0,40	0,54	0,28	0,37
Na (%)	3,4	0,15	0,14	0,11	0,90
P (%)	0,37	0,036	0,056	0,030	0,037
Sr (mg kg ⁻¹)	924	2787	2519	2379	2842
Li (mg kg ⁻¹)	10	5,9	6,0	3,7	3,4
Mn (mg kg ⁻¹)	1213	323	316	166	166
Ba (mg kg ⁻¹)	693	502	602	159	117
Co (mg kg ⁻¹)	—	2,3	4,3	1,5	1,5
V (mg kg ⁻¹)	144	10	7,1	3,4	2,1

Carbonato de cálcio (CaCO₃), alumínio (Al), silício (Si), ferro (Fe), cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (mg), potássio (P), lítio (Li), manganés (Mn), bário (Ba), cobalto (Co) e vanádio (V).

Comparando os resultados obtidos nos *cores* A a E, verifica-se que para todos os elementos as concentrações no *core* A diferem relativamente às concentrações nos *cores* B a E, sendo mais elevadas para todos os elementos, com exceção do Ca e do Sr, cujas concentrações são mais elevadas nos *cores* B a E. Nos *cores* B a E e comparando a concentração dos vários elementos entre si, verifica-se uma variação pouco relevante.

Face ao que antecede, propõem-se concentrações de referência para duas regiões distintas: a região da crista da Terceira (junto às ilhas) em que são considerados os valores do *core* A, e a região a sul nos montes submarinos, em que são considerados os valores médios obtidos para os vários elementos nos *cores* B a E.

Apresenta-se no mapa da Figura 94, os valores propostos como valores de referência para a região do Atlântico entre 29-39°N e 27-32°W, para a concentração dos elementos Hg, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e As, a concentração normalizada com o Al e a concentração normalizada com CaCO_3 , na região junto às ilhas e na região a sul nos montes submarinos. No mesmo mapa apresenta-se também os valores propostos como concentrações de referência para os elementos Si, Al, Fe, K, Mg, Na, P, Mn, Li, Ba, Be, V e Co.

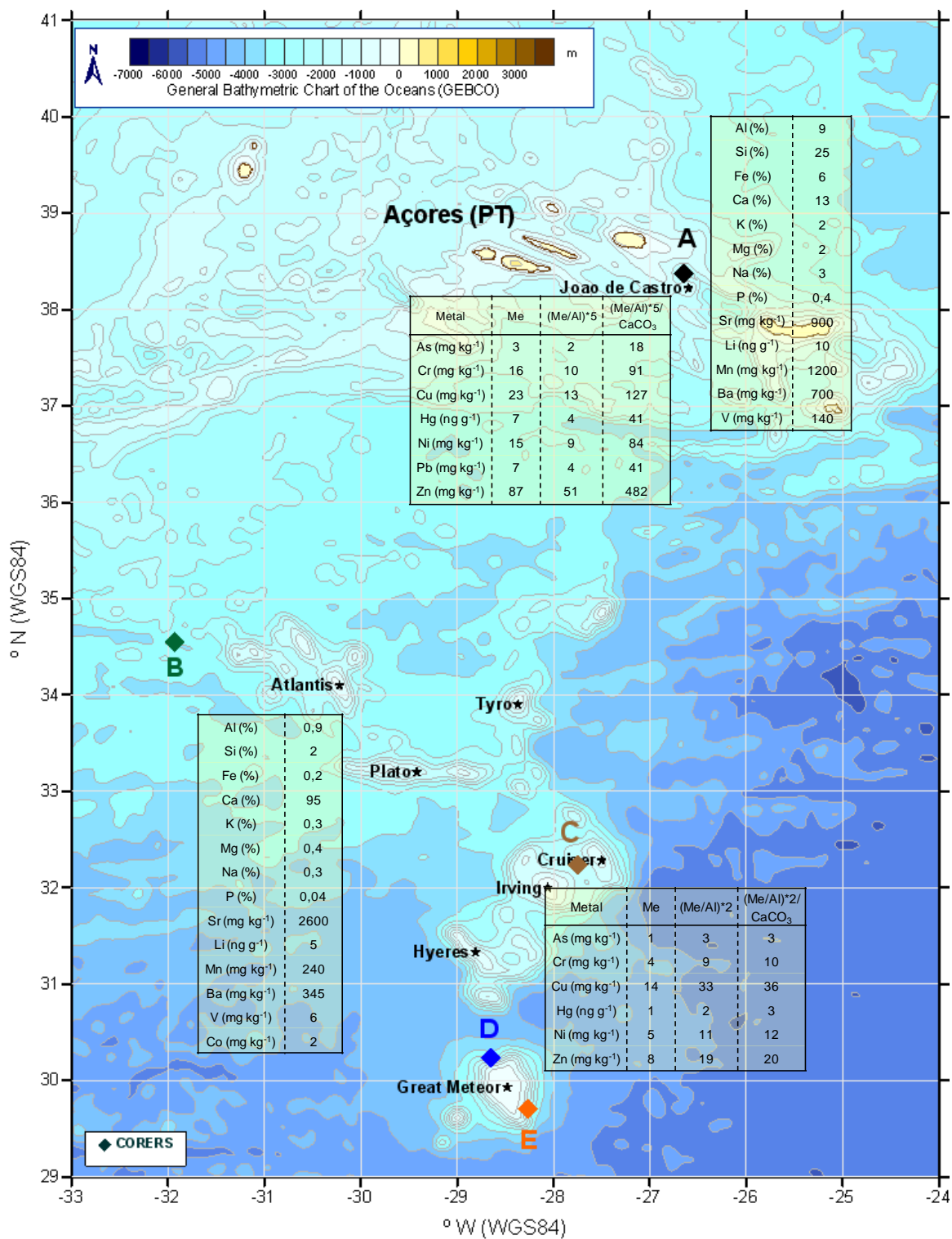


Figura 94. Valores propostos como referência para os elementos Ca, Si, Al, Fe, K, Mg, Na, P, Mn, Li, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ba, Be, V, Co, Hg e As para os sedimentos na região do Atlântico compreendida entre 29-39°N e 27-32°W.

Verifica-se que para os elementos Hg, As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Si, Fe, K, Mg, Na, P, Li, Mn, Ba e V as concentrações observadas são mais elevadas junto às ilhas relativamente aos montes submarinos, enquanto para os elementos Ca e Sr se verifica o inverso, ou seja, concentrações mais elevadas na região dos montes submarinos.

Os valores propostos neste trabalho para concentrações de referência constituem uma contribuição para o conhecimento geoquímico do oceano Atlântico NE na região dos Açores e montes submarinos a sul entre 29-39°N e 27-32°W, pois permitem estabelecer um ponto de partida para posterior proteção e conservação do ambiente marinho e controlo de eventuais atividades de exploração. Estes valores podem ser tidos em consideração no planeamento das atividades associadas aos domínios de intervenção da Estratégia Nacional para o Mar (2013-2020). Nesta estratégia, a exploração económica e a preservação ambiental apresentam-se como domínios de ação, tendo Portugal a responsabilidade de vigiar e controlar as atividades que têm lugar no mar e leito marinho e ainda a monitorização do seu ambiente e ecossistemas (ENM, 2013).

Capítulo 5 - Conclusões finais

Capítulo 5 - Conclusões finais

Constituiu objetivo do presente trabalho – Metais em águas e sedimentos da Plataforma dos Açores – contribuir para o conhecimento da química do oceano na região do Atlântico entre 29-39°N e 27-32°W, compreendendo a crista da Terceira e os montes submarinos a sul – *Atlantis*, *Cruiser*, *Irving*, *Hyères* e *Great Meteor*. Foram estabelecidos como objetivos específicos determinar as concentrações de metais e de nutrientes na coluna de água, caracterizar os sedimentos geoquimicamente que compõem o leito e subsolo marinho e propor concentrações de referência que possam ser adotados, para os metais nas águas e nos sedimentos e que permitam avaliar a variabilidade natural da geoquímica dos sedimentos para a referida região.

O desenvolvimento do conhecimento do oceano é necessário para apoiar a extensão da plataforma continental portuguesa, sendo um pilar crucial para o aproveitamento das potencialidades de exploração de recursos vivos e não vivos naquele espaço. O trabalho realizado para obter as concentrações de metais e de nutrientes na coluna de água e de metais nos sedimentos exigiu um cuidadoso planeamento para poder ser integrado numa campanha oceanográfica abrangendo um conjunto alargado de estudos, face aos meios envolvidos e recursos disponíveis. Ao longo de trinta dias de embarque foi necessário ajustar os objetivos do presente estudo aos objetivos principais da campanha e ao estado do mar, por vezes adverso. Para tal contribuiu de sobremaneira a composição das equipas embarcadas, cuja natureza multidisciplinar criou condições excepcionais para a partilha do trabalho, dos desafios e do conhecimento científico, assim como para se encontrarem as melhores soluções para ultrapassar os contratempos que se colocaram. Com base nas amostras recolhidas nas sete estações de colheita de água e nas cinco estações de colheita de sedimentos usadas no presente estudo, foi possível reunir um conjunto de dados relevantes e que permitiram atingir os objetivos estabelecidos. Com este estudo foi realizado um conjunto de experiências e elaborados relatórios descrevendo o planeamento, preparativos e execução da campanha, os quais ficam disponíveis e constituem um importante património enquanto referências para a melhor condução de trabalhos futuros.

Os métodos de amostragem e análise utilizados foram considerados adequados aos objetivos estabelecidos para o estudo, mas identificaram-se melhorias que poderão ser implementadas em trabalhos que exijam análises de outros elementos ou compostos, designadamente ao nível do equipamento de colheita de amostras de águas, por forma a

eliminar potenciais fontes de contaminação nas garrafas Niskin de PVC usualmente utilizadas e nas técnicas analíticas, por forma a ser possível atingir limites de quantificação mais baixos. Em futuros trabalhos de investigação marítima neste domínio há que planear o acesso a equipamento de colheita e de análise que assegure a possibilidade de quantificar outros elementos com limites de quantificação apropriados. Em termos de colheita, tendo em conta as concentrações traço dos elementos químicos nas massas de água, recomenda-se o uso de garrafas de Niskin cobertas com teflon-Goflow.

Um dos objetivos específicos estabelecidos para o estudo contemplou a “caracterização da distribuição vertical de nutrientes e de metais na coluna de água na plataforma dos Açores e sua relação com as massas de água existentes na zona estudada”. Este objetivo foi atingido através da identificação das massas de água presentes na região, da análise química das amostras colhidas e da correspondente quantificação das concentrações dos metais e dos nutrientes nas massas de água.

Na identificação das massas de água foram tidos em consideração os valores de temperatura e de salinidade obtidos, concluindo-se pela presença das massas de água superficiais *Western North Atlantic Central Water* (WNACW), *Eastern North Atlantic Central Water tropical* (ENACWt) e *Eastern North Atlantic Central Water polar* (ENACWp), da massa de água intermédia *Mediterranean Overflow Water* (MOW) e das massas de água profundas *Deep Mediterranean Water* (DMW) e *North Eastern Atlantic Deep Water* (NEADW), na região do Atlântico entre 29-39°N e 27-32°W. Salienta-se que para a identificação da NEADW foram também tidos em consideração os valores de sílica obtidos nas amostras mais profundas. Para as massas de água superficiais WNACW e a ENACW, presentes nos primeiros 200 metros, conclui-se que quando se progride da crista da Terceira (zona mais próxima da plataforma dos Açores) para os montes submarinos a sul do arquipélago, se observa um gradiente meridional negativo na salinidade e na temperatura. Os valores mínimos de temperatura e salinidade na crista da Terceira foram respetivamente 14,3°C e 35,9, enquanto que nos montes submarinos mais a sul os valores mínimos foram, respetivamente, de 21°C e de 37,1. Comparativamente, as águas profundas (DMW e NEADW) apresentam valores de salinidade e de temperatura mais baixos, característicos deste tipo de massa de águas, não se identificando qualquer tipo de gradiente meridional. A estas profundidades a temperatura varia entre 2,5°C e 4°C e a salinidade varia entre 35,1 e 34,9.

No que respeita à concentração dos nutrientes, conclui-se que as massas de água WNACW e ENACW, que correspondem à zona fótica onde a produtividade primária ocorre, têm, comparativamente com as massas de água MOW, DMW e NEADW, valores mais elevados de oxigénio dissolvido e valores mais baixos de nutrientes, facto que se atribui à maior atividade biológica nas águas superficiais. Os valores de NO_x nas massas de água superficiais WNACW e ENACW variam entre < 0,1 e 42 $\mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto nas massas de água profundas DMW e NEADW os valores variam entre 14 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores de PO₄ nas massas de água superficiais WNACW e ENACW variam entre 0,13 e 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto nas massas de água profundas DMW e NEADW os valores variam entre 0,27 e 1,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores de SiO₂ nas massas de água superficiais WNACW e ENACW variam entre 0,24 e 8,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto nas massas de água profundas DMW e NEADW os valores variam entre 11 e 31 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Os metais analisados na água revelaram que as concentrações não variam significativamente. Assim o cobre e o cádmio apresentam valores de concentração nas massas de água a variarem entre 0,13 e 0,42 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o cobre e entre < 0,03 e 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o cádmio. O chumbo revelou valores de concentração nas massas de água a variarem entre <0,03 a 0,51 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os valores de arsénio revelaram não existirem variações significativas de concentração nas diferentes massas de água, com as concentrações a variarem entre 0,83 e 2,1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Para alcançar um outro objetivo específico deste estudo, os resultados observados para as concentrações de nutrientes e metais nas massas de água estudadas foram comparados com valores de outras regiões oceânicas caracterizadas por reduzida ou nula influência conhecida de efeitos antropogénicos. Tendo em consideração que a região estudada da crista da Terceira e dos montes submarinos a sul é uma região igualmente com reduzida ou nula influência conhecida de efeitos antropogénicos, os resultados obtidos fundamentam a proposta de concentrações de referência para esta região.

O estudo das concentrações de metais nos sedimentos que constituem o leito e subsolo marinho contribuiu para um outro objetivo específico, relacionado com a caracterização da distribuição vertical de metais nos sedimentos e relação destes valores com a mineralogia e datação dos sedimentos. Para o efeito procedeu-se à datação e análise geoquímica (granulométrica, mineralógica e química) das amostras colhidas com os *cores* de gravidade.

A amostragem de sedimentos, efetuada a profundidades no oceano entre 1848 e 3557 m, revelou-se muito importante, pois permitiu fazer uma observação detalhada da constituição geoquímica do leito e do subsolo marinho.

A datação permitiu concluir que o leito e subsolo marinho na crista da Terceira, junto às ilhas, é mais recente (1890 BP à superfície e 2910 BP a 224 cm) que o da região dos montes submarinos a sul do arquipélago (4180 BP à superfície e mais que 43 500 BP a 300 cm). Tendo-se observado que na região estudada a taxa de sedimentação é baixa e que a idade observada para os sedimentos oceânicos é elevada (> 40 000 anos), propõe-se que seja efetuada, sempre que possível, a amostragem de sedimento com *corer* de gravidade (pistão), complementada com um colhedor multi-tubo que preserve os primeiros 40-50 cm da coluna sedimentar.

A análise geoquímica revelou que o leito e o subsolo marinhos na crista da Terceira são ricos em material detrítico, quando comparados com o leito e o subsolo marinhos nos montes submarinos a Sul, evidenciando abundância de vidro vulcânico assim como uma composição mineralógica dominada por litoclastos, piroxenas, minerais opacos, olivinas, anfíbolas e biotite com formas angulosas, o que pode ser justificado com base na proximidade de rochas basálticas. Os sedimentos dos montes submarinos a sul são formados por material biogénico carbonatado, oozes foraminíferas planctónicas e bentónicas, sem influência direta de fontes continental, vulcânica ou de componente hidrotermal, apresentando baixo sinal detrítico. O facto de se observar a presença de minerais traçadores de rochas graníticas, como o quartzo e a illite, permite admitir que há transporte deste material terrígeno através do vento.

As concentrações mínima e máxima observadas na crista da Terceira para os elementos alumínio (7,9 a 9%), ferro (5,3 a 6,3%), silício (17 a 25%), manganês (1213 a 1395 mg kg⁻¹), potássio (2,3 a 2,8%), magnésio (2,4 a 3,0%), sódio (3,4 a 4,2%), fósforo (0,34 a 0,39%), vanádio (129 a 164 mg kg⁻¹), crómio (16 a 39 mg kg⁻¹), mercúrio (2,4 a 7,4 ng g⁻¹) e zinco (86 a 91 mg kg⁻¹), permitem fazer uma distinção clara entre as ilhas e os montes submarinos a sul, cujas concentrações mínima e máxima para os mesmos elementos são: alumínio (0,43 a 2,2%), ferro (0,052 a 0,51%), silício (0,50 a 6,7%), manganês (85 a 441 mg kg⁻¹), potássio (0,096 a 1,3%), magnésio (0,28 a 0,78%), sódio (0,87 a 2,2%), fósforo (0,022 a 0,056%), vanádio (2,1 a 19 mg kg⁻¹), crómio (2,1 a 12 mg kg⁻¹), mercúrio (0,08 a 7,8 ng g⁻¹) e zinco (4,6 a 23 mg kg⁻¹). As concentrações de cálcio e estrôncio também permitem distinguir as duas regiões acima referidas, salientando-se que para estes elementos os valores mínimos e máximos se registam nos

montes submarinos a sul das ilhas. O cálcio e o estrôncio apresentam valores mínimo e máximo respetivamente de 9,4 a 14% e de 847 a 940 mg kg⁻¹ na crista da Terceira, enquanto nos montes submarinos a sul estes valores são de 54 a 186% para o cálcio e de 1454 a 4900 mg kg⁻¹ para o estrôncio.

A análise de componentes principais efetuada aos resultados obtidos para os diferentes cores confirma a clara distinção entre a crista da Terceira e os montes submarinos a sul, quanto à sua composição e origem geoquímica do sedimento. Enquanto na crista da Terceira se verificam correlações significativas entre os elementos considerados detríticos e relacionadas com a origem basáltica destes sedimentos, nos montes submarinos a sul as correlações mais significativas são entre o Ca e o Sr, confirmando a origem carbonatada dos mesmos.

A semelhança das características geoquímicas, detetadas através das concentrações dos elementos acima descritos, dos sedimentos do leito e subsolo marinho, desde a zona situada a WNW do monte *Atlantis* até ao monte *Great Meteor*, passando pelo *Cruiser*, permite afirmar que existe continuidade sedimentar da camada superior na região. Esta caracterização pode reforçar a fundamentação da proposta de extensão da plataforma continental, apoiando a prova de continuidade sedimentar dos fundos oceânicos.

A comparação dos resultados obtidos na região estudada, para os metais nos sedimentos, com valores de outras regiões oceânicas, outro dos objetivos específicos deste estudo, permitiu verificar que as concentrações de metais no leito e subsolo marinhos nos montes submarinos a sul do arquipélago são da mesma ordem de grandeza dos valores publicados para os sedimentos carbonatados do oceano profundo. Com base nos resultados obtidos, foi possível estabelecer concentrações de referência para alguns elementos na área estudada.

A proposta de concentrações de referência para alguns elementos para a zona estudada do Atlântico utilizando os dados de campo e de laboratório obtidos era outro dos objetivos específicos do estudo. A região do Atlântico entre 29-39°N e 27-32°W, abrangida pela pretensão de alargamento da plataforma continental portuguesa, corresponde a áreas sem contributos antropogénicos conhecidos, contudo em relação à qual existiam escassos dados. Perspetivando-se uma evolução significativa no acesso e realização de atividades humanas no oceano profundo, com os inerentes riscos antropogénicos e os requisitos de monitorização associados, o conhecimento geoquímico

agora adquirido constitui um contributo para uma adequada avaliação e gestão de atividades no âmbito da monitorização e exploração de recursos.

No que respeita às massas de água a proposta que resulta deste estudo inclui concentrações de referência para a região e para as massas de água encontradas, para os elementos cobre, cádmio, chumbo e arsénio. As concentrações de referência propostas são para o cobre 0,13 a 0,42 $\mu\text{g L}^{-1}$; para o cádmio 0,03 a 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$; para o chumbo 0,03 a 0,51 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para o arsénio 0,83 a 2,1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

No que respeita aos sedimentos, a proposta que resulta deste trabalho inclui concentrações de referência para as regiões da crista da Terceira e dos montes submarinos a sul para os elementos mercúrio, arsénio, crómio, cobre, níquel, chumbo, zinco, alumínio, silício, ferro, cálcio, potássio, magnésio, sódio, fósforo, estrôncio, lítio, manganês, bário, cobalto e vanádio. A Tabela 70 compila as concentrações de referência que se propõe para os elementos mercúrio, arsénio, crómio, cobre, níquel, chumbo e zinco, assim como as suas concentrações normalizadas com o alumínio e normalizadas com o carbonato de cálcio. As concentrações de referência que se propõe para os elementos alumínio, silício, ferro, cálcio, potássio, magnésio, sódio, fósforo, estrôncio, lítio, manganês, bário, cobalto e vanádio são as que se apresentam na Tabela 71.

Tabela 70. Concentrações propostas como valores de referência para o Hg, As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn junto às ilhas e nos montes submarinos a sul, para concentrações normalizadas com o Al e recalculadas para 5% e 2% de Al e para concentrações normalizadas com CaCO_3 .

<i>Região</i>		Hg ng g^{-1}	As mg kg^{-1}	Cr mg kg^{-1}	Cu mg kg^{-1}	Ni mg kg^{-1}	Pb mg kg^{-1}	Zn mg kg^{-1}
Junto às ilhas	Me	7	3	16	23	15	7	87
	(Me/Al)*5	4	2	10	13	9	4	51
	(Me/Al)*5/ CaCO_3	41	18	91	127	84	41	482
A sul, montes submarinos	Me	1	1	4	14	5		8
	(Me/Al)*2	2	3	9	33	11		19
	(Me/Al)*2/ CaCO_3	3	3	10	36	12		20

Alumínio (Al), mercúrio (Hg), arsénio (As), crómio (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb), zinco (Zn), carbonato de cálcio (CaCO_3), metal (Me).

Tabela 71. Concentrações de referência propostas para o Al, Si, Fe, Ca, K, Mg, Na, P, Sr, Li, Mn, Ba, Co e V junto às ilhas e nos montes submarinos a sul.

<i>Região</i>	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Ca (%)	K (%)	Mg (%)	Na (%)
Junto às ilhas	9	25	6	13	2	2	3
A sul, montes submarinos	0,9	2	0,2	95	0,3	0,4	0,3
<i>Região</i>	P (%)	Sr mg kg ⁻¹	Li mg kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹	Ba mg kg ⁻¹	Co mg kg ⁻¹	V mg kg ⁻¹
Junto às ilhas	0,4	900	10	1200	700	—	140
A sul, montes submarinos	0,04	2600	5	240	345	2	6

Alumínio (Al), silício (Si), ferro (Fe), cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg), sódio (Na), fósforo (P), Estrôncio (Sr), lítio (Li), manganês (Mn), bário (Ba), cobalto (Co), vanádio (V)

Contribuindo o estudo efetuado para aprofundar o conhecimento geoquímico da região do Atlântico entre 29-39°N e 27-32°W e para abrir novas etapas de investigação das massas de água e do leito e subsolo marinhos desta região do oceano Atlântico NE, tendo em vista alcançar expectativas da extensão da plataforma continental e da exploração dos recursos geológicos, minerais e biotecnológicos e complementar o conhecimento agora obtido, colocam-se como propostas para futuros trabalhos científicos, as seguintes linhas de orientação, salvaguardada que esteja a disponibilidade de recursos logísticos e financeiros: a) estreitar a distribuição espacial da amostragem, quer para as águas quer para os sedimentos, designadamente nas planícies abissais e montes submarinos; b) estreitar a distribuição vertical da amostragem nos *cores*, tendo em conta os resultados obtidos nas datações e amostragem efetuada no presente estudo, de forma a identificar taxas de sedimentação de longo período mais exatas; c) alargar o estudo dos sedimentos por forma a incluir a análise de outros *proxys*, designadamente isótopos de oxigénio, suscetibilidade magnética, estudo das associações e contagem de foraminíferos bentónicos e planctónicos e do nanoplâncton calcário, para viabilizar estudos no âmbito de alterações climáticas; d) planejar e assegurar o acesso e disponibilidade de equipamento que permita incluir a quantificação de terras raras, com limites de quantificação adequados; e) incluir estudos que permitam avaliar a origem, reatividade e a preservação dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn na coluna de água e posterior transformação durante a diagénese sedimentar.

Bibliografia

Bibliografia

- Abollino, O., Aceto, M., La Gioia, C., Sarzanini, C., Mentasti, E. 2001. Spatial and seasonal variations of major, minor and trace elements in Antarctic seawater. Chemometric investigation of variable and site correlations. *Advances in Environmental Research* 6: 29–43.
- Abreu, M. P., Coelho, P. N., Lourenço, N., Campos, A. S., Conceição, P., Costa, R., Dias, F. C., Calado, A., Martins, M. A., Neves, M. 2012. Extensão da Plataforma Continental. Um Projeto de Portugal. Seis anos de missão (2004-2010). EPUL 220 pp.
- Achterberg, E. and Van Den Berg, C. 1997. Chemical speciation of chromium and nickel in the western Mediterranean. *Deep-Sea Research Part II* 44: 693–720.
- Agemian, H. and Chau, A. S. Y. 1977. A Study of Different Analytical Extraction Methods for Nondetrital Heavy metals in Aquatic Sediments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 6: 69–82.
- Agemian, H. and Chau, A. S. Y. 1976. Evaluation of Extraction Techniques for the Determination of Metals in Aquatic Sediments. *The Analyst* 101: 761–767.
- Ahumada, R. B., Rudolpha, A. J., Mudgeb, S. M. 2008. Trace metals in sediments of Southeast Pacific Fjords, north region (42.5° to 46.5°S). *Journal of Environmental Monitoring* 10: 231–238.
- Alagarsamy, R. and Zhang, J. 2010. Geochemical characterisation of major and trace elements in the coastal sediments of India. *Environmental Monitoring and Assessment* 161: 161–176.
- Álvarez, M., Pérez, F.F., Bryden, H. 2004. Physical and biogeochemical transports structure in the North Atlantic subpolar gyre. *Journal of Geophysical Research* 109 (C3):1-21.
- Amano, A., Kuwae, M., Agusa, T., Omori, K., Takeoka, H., Tanabe, S., Sugimoto, T. 2011. Spatial distribution and corresponding determining factors of metal concentrations in surface sediments of Beppu Bay, southwest Japan. *Marine Environmental Research* 71: 247–256.
- Andrade, S., Poblet, A., Scagliola, M., Vodopivec, C., Curtosi, A., Pucci, A., Marcovecchio, J. 2001. Distribution of heavy metals in surface sediments from an Antarctic marine ecosystem. *Environmental Monitoring and Assessment* 66: 147–158.

- Andreae, M. 1979. Arsenic speciation in seawater and interstitial waters: The influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element. *Limnology and Oceanography* 24: 440–452.
- Antonov, J. I., Seidov, D., Boyer, T.P., Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Garcia, H. E. 2010. World Ocean Atlas 2009 Volume 2: Salinity. S. Levitus, Ed. NOAA Atlas NESDIS 69, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 184 pp.
- Antunes N. M. and Pimentel, F. M. 2003. A Extensão da Plataforma Continental para além das 200 Milhas. *Revista da Armada* 364: 16-18.
- Aparicio-González, A., Duarte, C.M., Tovar-Sánchez, A. 2012. Trace metals in deep ocean waters: A review. *Journal of Marine Systems* 100-101: 26–33.
- Apte, S. C. and Day, G. M. 1998. Dissolved method concentrations in the Torres Strait and Gulf of Papua. *Marine Pollution Bulletin* 36: 298–304.
- Araújo, M.F., Corredeira, C., Gouveia, A. 2007. Distribution of the rare earth elements in the sediments of the Northwestern Iberian Continental Shelf. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 271, 2: 255-260.
- Araújo, M., Jouanneau, J. M., Valério, P. 2002. Geochemical tracers of northern Portuguese estuarine sediments on the shelf. *Progress in Oceanography* 52: 277–297.
- Auffret, G. A., Boelaert, A., Vergnaud-Grazzini, C., Miiller, C., Kerbrat, R. 1996. Identification of Heinrich Layers in core KS 01 North-Eastern Atlantic (46°N, 17°W) implications for their origin. *Marine Geology* 131: 5-20.
- Baar, H. J. W., Saager, P. M., Nolting, R. F., Meer, J. 1994. Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Marine Chemistry* 46: 261–281.
- Baar, H. J. W., Bacon, M. P., Brewer, P. G., Bruland, K. 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49: 1943–1959.
- Balaram, V., Banakar, V. K., Subramanyam, K. S. V., Roy, P., Satyanarayanan, M., Mohan, M. R., Sawant, S. S. 2012. Yttrium and rare earth element contents in seamount cobalt crusts in the Indian Ocean. *Current Science* 103: 1334–1338.
- Balls, P. W., Hull, S., Miller, B. S., Pirie, J. M., Proctor, W. 1997. Trace metal in Scottish estuarine and coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 34 (1): 42–50.

- Balsam, W. L. and Otto-Bliesner, B. L. 1995. Modern and last glacial maximum eolian sedimentation patterns in the Atlantic Ocean interpreted from sediment iron oxide content. *Paleoceanography* 10 (3): 493-507.
- Balsam, W. L. and McCoy, F. W. 1987. Atlantic Sediments: Glacial/Interglacial. *Paleoceanography* 2 (5): 531-542.
- Bargagli, R. 2005. Contaminants in Antarctic Seawater and Sediments In *Antarctic Ecosystems Environmental Contamination, Climate Change, and Human Impact. Ecological Studies*. Ed. Springer. 175: 209–247.
- Barringer, J. L., Bonin, J. L., Deluca, M. J., Romagna, T., Cenno, K., Alebus, M., Kratzer, T., Hirst, B. 2007. Sources and temporal dynamics of arsenic in a New Jersey watershed, USA. *The Science of the total environment* 379: 56–74.
- Batley, G.E. 2000. Trace Element Specification: Analytical Methods and Problems. 4^a Ed. CRC Press, Inc. Boca Raton 350 pp.
- Baudo, R., Giesy, J., Muntau, H. 1990. Sediments: chemistry and toxicity of in-place pollutants. CRC Press, Inc. Lewis Publishers 405 pp.
- Beier, C., Haase, K. M., Abouchami, W., Krienitz, M. S., Hauff, F. 2008. Magma genesis by rifting of oceanic lithosphere above anomalous mantle: Terceira Rift, Azores. *Geochemistry Geophysics Geosystems* (G3) 9 Q12013: 56pp.
- Beszczynska-Möller, A. and Dye, S. R. (Eds.) 2013. ICES Report on Ocean Climate 2012. ICES Cooperative Research Report No. 321. 73 pp.
- Béthoux, J., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B., Ruiz-Pino, D. 1998. Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Marine Chemistry* 63: 155–169.
- Biller, D.V. and Bruland, K.W. 2014. The central California Current transition zone: A broad region exhibiting evidence for iron limitation progress in *Oceanography* 120: 370–382.
- Biller, D.V. and Bruland, K.W. 2013. Sources and distributions of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd relative to macronutrients along the central California coast during the spring and summer upwelling season. *Marine Chemistry* 155: 50–70.
- Biller, D.V., Coale, T.H., Till, R.C., Smith, G.J., Bruland, K.W. 2013. Coastal iron and nitrate distribution during the spring and summer upwelling season in the central California Current upwelling regime. *Continental Shelf Research* 66: 58–72.

- Biller, D.V. and Bruland, K.W. 2012. Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Marine Chemistry* 130-131: 12–20.
- Bizarro, A. 2007. Dinâmica sedimentar da costa sul da ilha da Madeira (Cabo Girão à Ponta de S. Lourenço). REL.TF.GM.02/07: 131pp. Instituto Hidrográfico, Lisboa.
- Bizarro, A. 2003. Dinâmica sedimentar da costa sul da ilha da Madeira REL.TF.GM.02/03: 161pp. Instituto Hidrográfico, Lisboa.
- Bodewig, F.G., Valenta, P. e Nurnberg, H. W. 1982. Trace determination of As(III) and As(V) in natural waters by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Fresenius' Zeitschrift fur Analytische Chemie* 311: 187–191.
- Bóer, J., Van der Zande, T., E., Pieters, H., Ariese, F., Schipper, C., A., Van Brummelen, T., Vethaak, A. D. 2001. Organic contaminants and trace metals in flounder liver and sediment from the Amsterdam and Rotterdam harbours and off the Dutch coast. *Journal of Environmental Monitoring* 3:386-393.
- Boström, K., Kraemer, T. e Gartner, S. 1973a. Provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Ni and Co in Pacific pelagic sediments. *Chemical Geology* 11: 123–148.
- Boström, K., Joensuu, O., Moore, C., Boström, B., Dalziel, M., Horowitz, A. 1973b. Geochemistry of barium in pelagic sediments. *Lithos* 6: 159–74.
- Boström, K., Joensuu, O., Valdes, S. e Riera, M. 1972. Geochemical History of South Atlantic Ocean Sediments Since Late Cretaceous. *Marine Geology* 12: 85–121.
- Boström, K., Farquharson, B., Eyl, W. 1971. Submarine Hot Springs as a Source of Active Ridge Sediments. *Chemical Geology* 10: 189–203.
- Boström, K. and Peterson, M. N. A. 1969. The origin of aluminum-poor ferromanganoan sediments in areas of high heat flow on the East Pacific rise. *Marine Geology* 7: 427-447.
- Boström, K., Peterson, M. N. A., Joensuu, O., Fisher, D. E. 1969. Aluminum-Poor Ferromanganoan Sediments on Active Oceanic Ridges. *Journal of Geophysical Research* 74 (12): 3261–3270.
- Boström, K. and Peterson, M. N. A. 1966. Precipitates from hydrothermal exhalations on the east Pacific rise. *Economic geology* 61: 1258-1265.

- Botsou, F., Karageorgis, P., Dassenakis, E. e Scoullos, M. 2011. Assessment of heavy metal contamination and mineral magnetic characterization of the Asopos River sediments (Central Greece). *Marine Pollution Bulletin* 62: 547–63.
- Boye, M., Wake, B. D., Garcia, P. L., Bown, J., Baker, A. R., Achterberg, E. P. 2012. Distributions of dissolved trace metals (Cd, Cu, Mn, Pb, Ag) in the southeastern Atlantic and the Southern Ocean. *Biogeosciences Discussions* 9: 3579-3613.
- Boye, M., Aldrich, A., Van den Berg, C. M. G., De Jong, J. T. M., Nirmaier, H., Veldhuis, M., Timmermans, K. R., Baar, H. J. W. 2006. The chemical speciation of iron in the north-east Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research Part I* 53: 667–683.
- Braga, E. S., Chiozzini, V. C., Berbel, G. B. B., Maluf, J. C. C., Aguiar, V. M. C., Charo, M., Molina, D., Romero, A., Eichler, B. B. 2008. Nutrient distributions over the Southwestern South Atlantic continental shelf from Mar del Plata (Argentina) to Itajaí (Brazil): Winter–summer aspects. *Continental Shelf Research* 28: 1649–1661.
- Brandes, H. 2011. Geotechnical characteristics of deep-sea sediments from the North Atlantic and North Pacific oceans. *Ocean Engineering* 38: 835–848.
- Brown, J., Colling, A., Park, D., Phillips, J., Rothery, D., Wright, J. 2004. *Seawater: its composition, properties and behaviour*. 2^a Ed. The Open University and Butterworth-Heinemann Oxford 166 pp.
- Bruland, K.W. and Lohan, M.C. 2003. Controls of Trace Metals in Seawater. In *Treatise on Geochemistry*. Ed. Holland, H. D. and Turekian, K. K. Elsevier Ltd. 23-48.
- Bruland, K. W., Donut, J. R., Hutchins, D. A. 1991. Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnology Oceanography* 36 (8), 1555-1577.
- Bruland, K.W., 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* 47: 176–198.
- Burdige, D. 2006. *Geochemistry of Marine Sediments*. Ed. Princeton University Press 630 pp.
- Burke, I.T. and Kemp, A. E. S. 2002. Microfabric analysis of Mn carbonate laminae deposition and Mn-sulfide formation in the Gotland Deep, Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 1589–1600.
- Butler, E. C. V., O'Sullivan, J. E., Watson, R. J., Bowie, A. R., Remenyi, T., Lannuzel, D. 2013. Trace metals Cd, Co, Cu, Ni, and Zn in waters of the subantarctic and Polar

- Frontal Zones south of Tasmania during the “SAZ-Sense” project. *Marine Chemistry* 148: 63-76.
- Caetano, M., Vale, Carlos, Anes, B., Raimundo, J., Drago, T., Schimdt, S., Nogueira, M., Oliveira, A., Prego, R. 2013. The Condor seamount at Mid-Atlantic Ridge as a supplementary source of trace and rare earth elements to the sediments. *Deep-Sea Research II* 98: 24-37.
- Calvert, S. and Pedersen, T. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology* 113: 67–88.
- Cascalho, J. 2000. Mineralogia dos Sedimentos Arenosos da Margem Continental Setentrional Portuguesa. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa 385 pp.
- Castillo, S., Moreno, T., Querol, X., Alastuey A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Gibbons, W. 2008. Trace elemento variation in size-fractionated African desert dusts. *Journal of Arid Environments* 72: 1034-1045.
- Castro, C., Pérez, F. F., Holley, S., Rios, A. 1998. Chemical characterisation and modelling of water masses in the Northeast Atlantic. *Progress in Oceanography* 41: 249-279.
- Cave, R. R., German, C. R., Thomson, J, e Nesbitt, R.W. 2002. Fluxes to sediments underlying the Rainbow hydrothermal plume at 36°14'N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimic* 66 (11): 1905-1923.
- Chakraborti, D., Adams, F. ,Irgolic, K. 1986. Compound-specific determination of arsenite at sub-nanogram concentrations in freshwater and seawater. *Fresenius Z Analytical Chemistry* 323: 340-342.
- Chavagnac, V., Lair, M., Milton, J. A., Lloyd, A., Croudace, I. W., Palmer, M. R., Green, D. R. H., Cherkashev, G. A. 2008. Tracing dust input to the Mid-Atlantic Ridge between 14°45'N and 36°14'N: Geochemical and Sr isotope study. *Marine Geology* 247: 208–225.
- Chavagnac, V, German, C. R., Milton, J. A., Palmer, M. R. 2005. Sources of REE in sediment *cores* from the Rainbow vent site (36°14'N, MAR). *Chemical Geology* 216: 329–352.
- Chen, H. Y., Fang, T. H., Wen, L.S. 2005. A preliminary study of the distributions of Cd in the South Chine Sea. *Continental Shelf Research* 25: 297–310.

- Chester, R. and Jickells, T. 2012. *Marine Geochemistry*, 3^a Ed. John Willey & Sons 436 pp.
- Chester, R., 1982. Regional Trends in the distribution and sources of aluminosilicates and trace metals in recent North Atlantic deep-sea sediments. *Bulletin Institute. Geology Bassin d'Aquitaine* 31, 325-335.
- Christiansen, B. 2003. Seamounts of the North-East Atlantic. Projecto OASIS (CE) Germany 39 pp.
- CLCS/11. 1999. Scientific and Technical Guidelines of the Commission on the Limits of the Continental Shelf [em linha] [referência de 24 de março de 2009]. Disponível em http://www.un.org/depts/los/clcs_new/commission_guidelines.htm.
- CNUDM, 1982. Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar, Diário da República n.º 238/97 Série I-A, 1.º Suplemento de 14 de Outubro de 1997. [em linha] [referência de 30 de março de 2010]. Disponível em http://www.fd.uc.pt/CI/CEE/OI/ISA/convencao_NU_direito_mar-PT.htm
- Coelho, P.N. 2006. Aspectos jurídicos e científicos da extensão da Plataforma Continental. Ed. EMEPC-FDUP-CIMAR 99 pp.
- Cofino, W. and Wells, D. 1994. Design and evaluation of the Quasimeme inter-laboratory performance studies: a test case for robust statistics. *Marine Pollution Bulletin* 29 (4): 149–158.
- Collette, B. J., Ewing, J. I., Lagaay, R.A., Truchan, M. 1969. Sediment distribution in the oceans: the Atlantic between 10° and 19° N. *Marine Geology* 7: 279–345.
- COM, 2007. Comissão das Comunidades Europeias. Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões. Uma Política Marítima Integrada para a União Europeia 16 pp.
- Cook, J. M., Gardner, M. J., Griffiths, A. H., Jessep, M. A.; Ravenscroft, J. E. e Yates, R. 1997. The Comparability of Sample Digestion Techniques for the determination of Metals in Sediments *Marine Pollution Bulletin* 34 (8): 637-644.
- Copin-Montegut, G., Courau, P., Nicolas, E. 1986. Distribution and Transfer of Trace Elements in the Western Mediterranean. *Marine Chemistry* 18: 189–195.
- Corami, F., Capodaglio, G., Turetta, C., Soggia, F., Magi, E., Grotti, M. 2005. Summer distribution of trace metals in the western sector of the Ross Sea, Antarctica. *Journal of Environmental Monitoring* 7: 1256–1264.

- Cossa, D., Heimbürger, L.E., Lannuzel, D., Rintoul, S.R., Butler, E.C.V., Bowie, A.R., Averty, B., Watson, R., Remenyi, T. 2011. Mercury in the Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 4037–4052.
- Cossa, D., Cotté-Krief, M. H., Mason, R.P., Bretaudeau-Sanjuan, J. 2004. Total mercury in the water column near the shelf edge of the European continental margin. *Marine Chemistry* 90 (1-4): 21–29.
- Costley, C. T., Mossop, K. F., Dean, J. R., Garden, L. M., Marshall, J., Carroll, J. 2000. Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation. *Analytica Chimica Acta* 405: 179–183.
- Cotta, A.J.B. and Enzweiler, J. 2011. Classical and new procedures of whole rock dissolution for trace element determination by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 36 (1): 27–50.
- Cotté-Krief, M. H., Thomas, A. J., Martin, J. M. 2002. Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) cycling in the upper water column near the shelf edge of the European continental margin (Celtic Sea). *Marine Chemistry* 79: 1–26.
- Cruz, J. V., Antunes, P., Amaral, C., França, Z., Nunes, J. C. 2006. Volcanic lakes of the Azores archipelago (Portugal): Geological setting and geochemical characterization. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 156: 135–157.
- Cutter, G. 2013. Intercalibration in Chemical Oceanography – Getting the Right Number. *Oceanography: Methods* 11: 418:424.
- Cutter, G., Cutter, L. S., Featherstone, A. M., Lohrenz, S. E. 2001. Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research II: Topical Studies in Oceanography* 48: 2895–2915.
- Cutter, G. A. and Measures, C. I. 1999. The 1996 IOC contaminant baseline survey in the Atlantic Ocean from 33°S to 10° N: introduction, sampling protocols, and hydrographic data. *Deep-Sea Research II* 46: 867–884.
- Cutter, G. and Cutter, L. S. 1998. Metalloids in the high latitude North Atlantic Ocean: Sources and internal cycling. *Marine Chemistry* 61: 25–36.
- Cutter, G. and Cutter, L. S. 1995. Behavior of dissolved antimony, arsenic, and selenium in the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 49: 295–306.

- Dalziel, J. A. 1995. Reactive mercury in the eastern North Atlantic and southeast Atlantic. *Marine Chemistry* 49: 307-314.
- Danielsson, L. G. , Magnusson, B. e Westerlund, S. 1985. Cadmium, Copper, Iron, Nickel and Zinc in the North-East Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 17: 23–41.
- Danielsson, L. G., Magnusson, B., Westerlund, S. 1978. An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. *Analytica Chimica Acta* 98: 47–57.
- Daskalakis, K. and D., O'Connor, T.P. 1995. Normalization and elemental sediment contamination in the Coastal United States. *Environmental Science & Technology* 29: 470–477.
- Davies, I. M. and Vethaak, A. D. 2012. Integrated marine environmental monitoring of chemicals and their effects. ICES Cooperative Research Report No. 315. 277 pp.
- Davis, W.J. 1993. Contamination of Coastal versus Open Ocean Surface Waters. *Marine Pollution Bulletin* 26: 128–134.
- Demina, L. L. and Galkin, S. V. 2008. On the Role of Abiogenic Factors in the Bioaccumulation of Heavy Metals by the Hydrothermal Fauna of the Mid-Atlantic Ridge. *Marine Chemistry* 48 (6): 784–797.
- Dennielou, B., Auffret, G. A., Boelaert, A., Richter, T., Garlan, T., Kerbrat, R. 1999. Contrôle exercé par la dorsal médio-Atlantique et le Gulf Stream sur la sédimentation quaternaire sur le plateau des Açores. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series IIA. Earth & Planetary Sciences* 328 (12): 831-837.
- Dias, A. S., Früh-Green, G. L., Bernasconi, S. M., Barriga, F. J. A. S. 2011. Geochemistry and stable isotope constraints on high-temperature activity from sediment cores of the Saldanha hydrothermal field. *Marine Geology* 279: 128–140.
- Dias, A. S., Mills, R. A., Ribeiro da Costa, I., Costa, R., Taylor, R. N., Cooper, M. J. 2010. Tracing fluid–rock reaction and hydrothermal circulation at the Saldanha hydrothermal field. *Chemical Geology* 273: 168–179.
- Dias, A. S., Mills, R. A., Taylor, R. N., Ferreira, P., Barriga, F. J. A. S. 2008. Geochemistry of a sediment push-core from the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Chemical Geology* 247: 339–351.

- Dias, A., S., Barriga, F. J. A. S. 2006. Mineralogy and geochemistry of hydrothermal sediments from the serpentinite-hosted Saldanha hydrothermal field (36°34'N; 33°26'W) at MAR. *Marine Geology* 225: 157–175.
- Duan, L., Song, J., Yuan, H., Li, X., Li, N. 2013. Spatio-temporal distribution and environmental risk of arsenic in sediments of the East China Sea. *Chemical Geology*. 340: 21-31.
- Dubinin, A. V. 2004. Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean. *Lithology and Mineral Resources* 39: 289–307.
- Duffus, J. 2002. “Heavy Metals”-a Meaningless Term? *Pure Applied Chemistry* 74: 793–807.
- Duzgoren-Aydin, N.S., Avula, B., Willett, K.L., Khan, I.A. 2011. Determination of total and partially extractable solid-bound element concentrations using collision/reaction cell inductively coupled plasma-mass spectrometry and their significance in environmental studies. *Environmental Monitoring Assessment* 172 (1-4): 51–66.
- Elderfield, H. and Greaves, M. J. 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature* 18: 214– 219.
- Ellwood, M. 2008. Wintertime trace metal (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb and Co) and nutrient distributions in the Subantarctic Zone between 40-52°S; 155-160°E. *Marine Chemistry* 112: 107-117.
- El-Azim, H. A. and El-Moselhy, K. M. 2005. Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez Canal by sequential extraction. *Journal of Marine Systems* 56: 363–374.
- Elias, S. A. 2007. *Encyclopedia of Quaternary Science*. [em linha] [referência de 21 de Abril de 2013]. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/referenceworks/9780444527479>
- EMEPC, MDN. 2009. Continental Shelf Submission of Portugal. Pursuant to article 76, paragraph 8 of the United Nations Convention on the Law of the Sea 88pp.
- Emery, W. J. 2001. WALRUS. Water types and water masses. 3174-3187.
- Emery, W. and Meincke, J. 1986. Global water masses: summary and review. *Oceanologica Acta* 9 (4): 383-391.

ENM, 2013. Estratégia Nacional para o Mar. Processo de Discussão Pública [em linha] [referência de 1 de Abril de 2013]. Disponível em

<http://www.psp.pt/Documentos%20Varios/Grandes%20Op%C3%A7%C3%B5es%20Estrat%C3%A9gicas%202013-2016.pdf>.

ENM, 2006. Estratégia Nacional para o Mar. [em linha] [referência de 30 de Abril de 2010]. Disponível em

http://www.emam.com.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=51&Itemid=115.

EPA 1996. Method 3051 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils 20pp.

EPA 1996. Method 3052 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices 30 pp.

EURACHEM GUIDE, Working Group. 1998. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 1ª Ed. LGC 61pp.

EURACHEM/CITAC GUIDE CG4, Working Group. 2000. Quantifying uncertainty in analytical Measurement. 2ª Ed. LGC. Ed. Ellison, S. L. R., Rosslein, M., Williams, A. 120 pp.

EURACHEM/CITAC GUIDE Working Group. 2002. Guide to Quality in Analytical Chemistry. An aid to Accreditation. Ed. Eurachem and CITAC 57 pp.

EURACHEM/CITAC GUIDE, Working Group. 2003. Traceability in Chemical Measurement. A Guide to Achieving Comparable Results in Chemical Measurement. Ed. Ellison, S. L. R., King, B., Rosslein, M., Salit, M., Williams, A. 37 pp.

EurOCEAN 2004 - The Galway Declaration, 10 - European Commission, Marine Institute (Ireland), European Science Foundation – Marine Board. 2004. [em linha] [referência de 4 de janeiro de 2010]. Disponível em http://ec.europa.eu/.../pdf/24-galway-declaration_en.pdf.

Fang Tien-Hsi, Li Jou-Yun, Feng Hui-Min, Chen Hung-Yu. 2009. Distribution and contamination of trace metals in surface sediments of the East China Sea. Marine Environmental Research 68: 178–187.

- Fishbein, L. 1981. Sources, Transport and Alterations of Metal Compounds: An Overview. I. Arsenic, Beryllium, Cadmium, Chromium, and Nickel. *Environmental Health Perspectives* 40: 43–64.
- Folk, T. L. and Ward, W. C. 1957. Brazos river bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of sedimentary Petrology* 27: 3-16.
- Forstner, U. 1989. Contaminated sediments. Springer-Verlag: Berlin, Germany 157pp.
- Forstner, U. and Salomons, W. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: assesment of sources and intensities. *Environment Technology Letters* 1: 494–504.
- Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G. 2007. Quality Assurance in Analytical Chemistry 2^a Ed. Wiley-VCH 277 pp.
- Futterer, D. 2006. The solid phase of marine sediments. In *Marine geochemistry* 2^a. Ed. Springer Berlin Heidelberg 574 pp.
- Gad, G. 2009. Colonisation and speciation on seamounts, evidence from Draconematidae (Nematoda) of the Great Meteor Seamount. *Mar. Biodiv.* 39: 57-69.
- Gall, A. C., Statham, P.J ., Morley, N. H., Hydes, D. J., Hunt, C. H. 1999. Processes influencing distributions and concentrations of Cd, Cu, Mn and Ni at the North West European shelf break. *Marine Chemistry* 68: 97-115.
- García-Delgado, C., Cala, V., Eymar, E. 2012. Influence of chemical and mineralogical properties of organic amendments on the selection of an adequate analytical procedure for trace elements determination. *Talanta* 15 (88): 375–384.
- Garcia, H. E., Locarnini, R. A., Boyer, T. P., Antonov, J. I. 2010. World Ocean Atlas 2009 Volume 4: Nutrients (phosphate, nitrate, and silicate). S. Levitus, Ed. NOAA Atlas NESDIS 71, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 398 pp.
- Garnaga, G., Wyse, E., Azemard, S., Stankevičius, A., De Mora, S. 2006. Arsenic in sediments from the southeastern Baltic Sea. *Environmental pollution* 144: 855–861.
- Garnaga, G. and A. Stankevičius, A. 2005. Arsenic and Other Environmental Parameters at the Chemical Munitions Dumpsite in the Lithuanian Economic Zone of the Baltic Sea *Engineering and Management* 3 (33): 24-31.
- Gaspar, J. L., Queiros, G., Ferreira, T., Amaral, P., Viveiros, F., Marques, R., Silva, C., Wallenstein, N. 2011. Geological Hazards and Monitoring at the Azores (Portugal).

Earthzine - Centro de Vulcanologia e Avaliação de Riscos Geológicos, Universidade dos Açores 14pp.

- GEOTRACES, 2007. An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chemie der Erde Geochemistry* 67: 85-131
- SCOR, Working group 2007. [em linha] [referência de 12 de janeiro de 2010]. Disponível em <http://www.geotraces.org/library-88/annual-reports-to-scor>.
- German, C.R., Herget, J., Palmer, M.R., Edmon, J.M. 1999. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS vent-field, 21°N East Pacific Rise. *Chemical Geology* 155: 65–75.
- German, C.R., Parson, L.M. and the HEAT Scientific Party. 1996. Hydrothermal exploration near the Azores Triple-Junction: Tectonic control of venting at slow-spreading ridges? *Earth and Planetary Science Letters* 138: 105-119.
- Grotti, M., Soggia, F., Abemoschi, M. L., Rivaro, P., Magi, E., Frache, R. 2001. Temporal distribution of trace metals in Antarctic coastal waters. *Marine Chemistry* 76: 189–209.
- Guia RELACRE 13, 2000. Validação de métodos internos de ensaio em análise química. 56 pp.
- Güven, D. and Akinci, G. 2011. Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples. *Gazi University Journal of Science* 24 (1): 29–34.
- Harvey, J. and Arhan, M. 1988. The water masses of the central North Atlantic in 1983-84. *Journal of Physical Oceanography* 18:1855-1875.
- Haskin, L and Gehl, A. M. 1962. The rare-earth distribution in sediments. *Journal of Geophysical Research* 67 (6): 2537-2541.
- Hendry, K. R., Rickaby, R. E. M., Hoog, J. C. M., Weston, K., Rehkamper, M. 2008. Cadmium and phosphate in coastal Antarctic seawater: implications for Southern ocean nutrient cycling. *Marine Chemistry* 112: 149–157.
- Herut, B. and Sandler, A. 2006. Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean Israel. *Oceanographic & Limnological Research* 23 pp.

- Hinrichs, J., Schnetger, B., Schale, H. e Brumsack, H.J. 2001. A high resolution study of NE Atlantic sediments at station Bengal: geochemistry and early diagenesis of Heinrich layers. *Marine Geology* 177: 79–92.
- Hinz, K., 1969. The Great Meteor Seamount. Results of seismic reflection measurements with a pneumatic sound source and their geological interpretation. *Meteor Forschungsergeb Reihe C. 2*: 63-77.
- Hirose, K. and Kamiya, H. 2003. Vertical Nutrient Distributions in the Western North Pacific Ocean: Simple Model for Estimating Nutrient Upwelling, Export Flux and Consumption Rates. *Journal of Oceanography* 59: 149–161.
- Ho, T.Y., Chien, C.T., Wang, B.N., Siriraks, A. 2010. Determination of trace metals in seawater by an automated flow injection ion chromatograph pretreatment system with ICPMS. *Talanta* 82: 1478–1484.
- Huber, L. 2007. Validation and Qualification in Analytical Laboratories 2^a Ed. Press, Inc. Informa Healthcare 303 pp.
- Hydes, D. J., McGovern, E., and Walsham, P. (Eds.) 2013. Chemical aspects of ocean acidification monitoring in the ICES marine area. ICES Cooperative Research Report No. 319. 78 pp.
- IH. NT.LB.01 v03.00 2011. Determinação do Nitrito- Água 13 pp.
- IH. NT.LB.02 v04.00 2012. Determinação do Nitrato+Nitrito e Nitrato - Água 14 pp.
- IH. NT.LB.03 v03.00 2011. Determinação do Azoto Amoniacal - Água 13 pp.
- IH. NT.LB.04 v03.00 2011. Determinação do Fósforo Reactivo - Água 14 pp.
- IH. NT.LB.05 v03.00 2011. Determinação da Sílica Reactiva - Água 13 pp.
- IH. NT.LB.06 v01 2009. Dissolução de Sedimentos por Microondas com base na OSPAR 6 pp.
- IH. NT.LB.07 v03 2009. Determinação do Cobre - Sedimento 11 pp.
- IH. NT.LB.10 v02 2009. Determinação do Cobre - Sedimento 11 pp.
- IH. NT.LB.11 v03 2011. Determinação do Manganês- Sedimento 11 pp.
- IH. NT.LB.12 v00 2008. Determinação do Chumbo - Sedimento 8 pp.
- IH. NT.LB.13 v00 2008. Determinação do Níquel - Sedimento 8 pp.
- IH. NT.LB.14 v00 2008. Determinação do Cádmio - Sedimento 8 pp.

- IH. NT.LB.15 v00 2008. Determinação do Crómio - Sedimento 8 pp.
- IH. NT.LB.16 v03 2010. Determinação do Ferro - Sedimento 12 pp.
- IH. NT.LB.17 v00 2008. Determinação do Alumínio - Sedimento 8 pp.
- IH. NT.LB.22 v01 2009. Análise Granulométrica – Método de Peneiração 13 pp.
- IH. NT.LB.23 v02.01 2010. Análise Granulometria – Método de Difração Laser 13 pp.
- IH. NT.LB.25 v00 2007. Dissolução de Sedimentos por Microondas com base na EPA 5 pp.
- IH. NT.LB.26 v00.03 2010. Determinação de Carbono Orgânico Total Espectrofotometria de Absorção de IV em Sedimentos 10 pp.
- IH. NT.LB.28 v01 2009. Determinação Peso Seco e Teor em Humidade 5 pp.
- IH. NT.LB.29 v00.03 2010. Determinação de Carbono Inorgânico Total Espectrofotometria de Absorção de IV em Sedimentos 9 pp.
- IH. NT.LB.30 v01.00. 2012. Determinação de Clorofilas e feopigmentos- Água 5 pp.
- IH. NT.LB.33 v01 2009. Determinação do Azoto Dissolvido - Água 6 pp.
- IH. NT.LB.34 v01 2009. Determinação do Fósforo Dissolvido - Água 5 pp.
- IH. NT.LB.35 v01 2009. Determinação do Azoto Total - Água 6 pp.
- IH. NT.LB.36 v01 2009. Determinação do Fósforo Total - Água 6 pp.
- IH. NT.LB.38 v01 2009. Determinação de Sulfato - Água 5 pp.
- IH. NT.LB.41 v00 2009. Determinação de Arsénio - Água 11 pp.
- IH. NT.LB.42 v00 2009. Extração de Metais Pesados - Água 6 pp.
- IH. NT.LB.44 v00 2009. Determinação de Cobre - Água 10 pp.
- IH. NT.LB.48 v00 2009. Determinação de Cádmio - Água 7 pp.
- IH. NT.LB.51 v00 2009. Determinação de Chumbo - Água 7 pp.
- IH. NT.LB.57 v00 2009. Determinação do Arsénio - Sedimento 12 pp.
- ILAC- G22:2004. Use of Proficiency Testing as a Tool for Accreditation in Testing 18 pp.
- ISO 13 320:2009. Particle size analysis - Laser diffraction methods – Part 1: General principles.

- ISO 11 732:2005. Water Quality - Determination of ammonium nitrogen - Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection. International Organization for Standardization.
- ISO 15 681-1:2003. Water Quality - Determination of orthophosphate and total phosphorus by flow analysis (FIA and CFA) - Part 1: Method by flow injection analysis (FIA). International Organization for Standardization.
- ISO 16 264:2002. Water Quality - Determination of soluble silicates by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection. International Organization for Standardization.
- ISO 14 869-1:2001 (E). Soil quality – Dissolution for the determination of total element content. Part 1: Disslutio with hydrofluoridric and perchloric acids. International Organization for Standardization.
- ISO 8 466-2:2001 (E). Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions. International Organization for Standardization.
- ISO 11 969:1999 (E). Water quality - Determination of arsenic - Atomic absorption spectrometric method (hydride technique).
- ISO 11 047:1998 (E). Soil quality - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods. International Organization for Standardization.
- ISO 13 395:1996. Water Quality - Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection. International Organization for Standardization.
- ISO 8 466-1:1990. Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function. International Organization for Standardization.
- Jickells, T. D and Burton, J. 1988. Cobalt, Copper, Manganese and Nickel in the Sargasso Sea. *Marine Chemistry* 23: 131–144.
- Jones, B. R. and Laslett, R. E. 1994. Methods for analysis of trace metals in marine and other samples. *Aquatic Environment Protection: Analytical Methods* 11 29 pp.

- Jung, H-S, Choi, M. S., Kim, D., Cha, H., Lee, K. Y. 1998. Geochemistry of rare earth elements in two-color sediments from the Korea Deep Ocean Study (KODOS)-90 site, NE equatorial Pacific. *Geochemical Journal* 32: 281–299.
- Kartal, S., Aydin, Z. and Tokalioğlu, S. 2006. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *Journal of Hazardous Materials* 132: 80–89.
- Kastner, M. 1999. Oceanic minerals: Their origin, nature of their environment, and significance. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America* 96: 3380-3387.
- Kersten, M. and Smedes, F. 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring* 4: 109–115.
- Khalikov I. S. and Savin Y. I., 2011. Arsenic Content in Water and Bottom Sediments in the Areas of Chemical Weapon Dumps in the Bornholm Basin of the Baltic Sea. *Russian Meteorology and Hydrology* 36 (5): 315–323.
- Kim, G., Yang, H., Church, T. 1999. Geochemistry of alkaline earth elements (Mg, Ca, Sr, Ba) in the surface sediments of the Yellow Sea. *Chemical Geology* 153: 1–10.
- Kister, B. and Wilhelm, H. 1988. A regional compensation model for the Great Meteor Seamount using the response function technique. *Tectonophysics* 147: 1–17.
- Klamer, J. C., Hegeman, W. J. M., Smedes, F. 1990. Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. *Hydrobiologia* 208: 213–220.
- Koroleff, F. 1976. Determination of ammonia. In *Methods of Seawater Analysis*. pp. 126–133 and 149-158. Ed. By K. Grasshoff. Verlag Chemie, NewYork 317 pp.
- Kotnik, J., Horvat, M., Tessier, E., Ogrinc, N., Monperrus, M, Amouroux. D., Fajon, V., Gibicar, D., Zizek, S., Sprovieri, F., Pirrone, N., 2007. Mercury speciation in surface and deep waters of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 107 (1): 13-30.
- Kremling, K. and Streu, P. 2001. The behaviour of dissolved Cd, Co, Zn, and Pb in North Atlantic near-surface waters (30°N/60°W-60°N/2°W). *Deep-Sea Research I* 48: 2541–2567.

- Kremling, K. and Pohl, C. 1989. Studies on the Spatial and Seasonal Variability of Dissolved Cadmium, Copper and Nickel in North-East Atlantic Surface Waters. *Marine Chemistry* 27: 43–60.
- Kremling, K. and Hydes, D. 1988. Summer distribution of dissolved Al, Cd, Co, Cu, Mn and Ni in surface waters around the British Isles. *Continental Shelf Research* 8: 89–105.
- Kremling, K. 1985. The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese, and aluminium. *Deep-Sea Research* 32: 531–555.
- Kress, N. and Herut, B. 2001. Spatial and seasonal evolution of dissolved oxygen and nutrients in the Southern Levantine Basin (Eastern Mediterranean Sea): chemical characterization of the water masses and inferences on the N:P ratios. *Deep-Sea Research I* 48: 2347–2372.
- Krumgalz, Fainshtein, G., Cohen, A. 1992. Grain size effect on anthropogenic trace metal and organic matter distribution in marine sediments. *The Science of the Total Environment* 116: 15–30.
- Kuss, J. and Kremling, K. 1999. Spatial variability of particle associated trace elements in near-surface waters of the North Atlantic (30°N/60°W to 60°N/2°W), derived by large volume sampling. *Marine Chemistry* 68: 71–86.
- Lagerström, M.E., Field, M.P., Séguret, M., Fischer, L., Hann, S., Sherrell, R.M. 2013. Automated on-line flow-injection ICP-MS determination of trace metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) in open ocean seawater: application to the GEOTRACES program. *Marine Chemistry* 155: 71–80.
- Landing, W. M., Cutter, G.A., Dalziel, J. A., Flegal, A. R., Powell, R.T., Schmidt, D., Shiller, A., Statham, P., Westerlund, S., Resing, J. 1995. Analytical intercomparison results from the 1990 Intergovernmental Oceanographic Commission open-ocean baseline survey for trace metals: Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 49: 253–265.
- Laslett, R. E. 1995. Concentrations of dissolved and suspended particulate Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in surface waters around the coasts of England and Wales and in adjacent seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 40: 67–85.
- Lee, J.M., Boyle, E.A., Sanz, Y.E., Fitzsimmons, J.N., Zhang, R., Kayser, R.A. 2011. Analysis of trace metals (Cu, Cd, Pb, and Fe) in seawater using single batch

- nitrilotriacetate resin extraction and isotopic dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 686: 93–101.
- Lein, A. Y., Ulyanova, N. V., Ulyanov, A. A., Cherkashev, G. A., Stepanova, T. V. 2001. Mineralogy and geochemistry of sulfide ores in ocean-floor hydrothermal fields associated with serpentinite protrusions. *Russian Journal of Earth Sciences* 3 (5): 371-393.
- Leivuori, M. 1998. Heavy metal contamination in surface sediments in the Gulf of Finland and comparison with the Gulf of Bothnia. *Chemosphere* 36: 43-59.
- Li, Y. H. and Schoonmaker, J. E., 2003. Chemical Composition and Mineralogy of Marine sediments. In *Treatise on Geochemistry*. Ed. Holland, H. and Turekian, K. K. Elsevier Ltd. 1-35.
- Liaghati, T. 2004. Trace Metal Geochemistry and Weathering Mineralogy in a Quaternary Coastal Plain, Bells Creek Catchment, Pumicestone Passage, Southeast Queensland, Australia. Tese de Doutorado, Universidade de Tecnologia de Queensland 127 pp.
- Liaghati, T., Preda, M., Cox, M. 2003. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. *Environment International* 29: 935–948.
- Libes, S. M. 2009. Introduction to Marine Biogeochemistry 2^a Ed. Academic press Elsevier 909 pp.
- Liu, W. X., Li, X. D., Shen, Z. G., Wang, D. C., Wai, O. W. H., Li, Y. S. 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River. *Estuary Environmental Pollution* 121: 377-388.
- Liu, E., Shen, J., Yang, L., Zhang, E., Meng, X., Wang, J. 2010. Assessment of heavy metal contamination in the sediments of Nansihu Lake Catchment, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 161: 217–27.
- Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Antonov, J. I., Boyer, T. P., Garcia, H. E. 2010. World Ocean atlas 2009 Volume 1: Temperature. S. Levitus, Ed. NOAA Atlas NESDIS 68, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 184 pp.
- Longueville, F., Hountondji, Y-C., Henry, S., Ozer, P. 2010. What do we know about effects of desert dust on air quality and human health in West Africa compared to other regions? *Science of the Total Environment* 409: 1–8.

- Lorenzen, C. J. 1967 Determination of Chlorophyll and Pheopigments: Spectrophotometric Equations. *Limnology and Oceanography* 12 (2): 343-346.
- Loring, D. H. 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *Journal of Marine Science* 48: 101–115.
- Loring, D. H. 1990. Lithium a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry* 29: 155–168.
- Loring, D. H. and Rantala, R. T. T. 1992. Manual for geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* 32: 235-283.
- Loring, D. H. and Rantala, R.T.T. 1990. Techniques in Marine Environmental Sciences, nº 9, Total and partial methods of digestion for estuarine and coastal sediments and suspended particulate matter. International Council For the Exploration of the Sea 14 pp.
- Löscher, B. 1999. Relationships among Ni, Cu, Zn, and major nutrients in the Southern Ocean. *Marine Chemistry* 67: 67–102.
- Lourenço, N., 2007. Tectono-magmatic processes at the Azores Triple Junction. Tese de Doutorado, Universidade do Algarve 239 pp.
- Lourenço, N., Miranda, J. M., Luís, J. F., Ribeiro, A., Mendes-Victor, L., Madeira, J., Needham, H., 1998. Morpho-tectonic analysis of the Azores Volcanic Plateau from a new bathymetric compilation of the area. *Marine Geophysical Research* 20: 141–156.
- Lozier, M.S., Owens, W.B., Curry, R.G. 1995. The climatology of the North Atlantic. *Progress in Oceanography* 36:1-44.
- Lunde, G. 1977. Occurrence and Transformation of Arsenic in the Marine Environment. *Environmental Health Perspectives* 19: 47–52.
- Macnab, R. 2007. Ocean Mapping for article 76 Adding to the Global Bathymetry Mosaic. Hydro International. [em linha] [referência de 4 de fevereiro de 2010]. Disponível em http://www.hydro-international.com/issues/articles/id797-Ocean_Mapping_for_Article.
- Madureira, P., Mata, J., Mattielli, N., Queiroz, G., Silva, P. 2011. Mantle source heterogeneity, magma generation and magmatic evolution at Terceira Island (Azores archipelago): Constraints from elemental and isotopic (Sr, Nd, Hf, and Pb) data. *Lithos* 126: 402–418.

- Mandal, B. K. and Suzuki, K. T. 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58: 201-235.
- Maher, W. A., 1985. Arsenic in coastal waters of south Australia. *Water Research*. 19: 933-934.
- Makaoui, A., Orbi, A., Hilmi, K., Zizah, S., Larissi, J., Talbi, M. 2005. L'upwelling de la côte atlantique du Maroc entre 1994 et 1998. *Comptes Rendues Geoscience*, 337: 1518–1524.
- Mange, M.A. and Maurer, H.F.W., 1992. Heavy minerals in colour. Chapman and Hall, London, 147pp.
- Martin, J. and Milliman, J. D. 1997. EROS 2000 (European River Ocean System). The western Mediterranean: an introduction. *Deep-Sea Research II* 44: 521–529.
- Mason, R. 2013. Trace metals in aquatic systems. 1^a Ed. John Wiley & Sons Lda 431 pp.
- Measures, C. I., Yeats P. A., Schmidt, D. 1995. The hydrographic setting of the IOC baseline cruise to the eastern Atlantic 30° S to 35° N. *Marine Chemistry* 49: 243-252.
- Mieiro, C., Pato, P., Pereira, E., Mirante, F., Coutinho J. A. P., Pinheiro L.M Magalhães, V. H., Duarte, A. C. 2007. Total mercury in sediments from mud volcanoes in Gulf of Cadiz. *Marine Pollution Bulletin* 54: 1539–1544.
- Miller, J.N. and Miller, J.C. 2000. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. 4^a Ed. Pearson Education 271 pp.
- Mills, R. and Elderfield, H. 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 3511–3524.
- Milne, A., Landing, W., Bizimis, M., Morton, P. 2010. Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS). *Analytica Chimica Acta* 665: 200–207.
- Mohn, C. 2010. Mountains in the sea: SPOTLIGHT 5. Great Meteor Seamount 30°00.00'N, 28°30.00'W. *Oceanography* 23 (1): 106–107.
- Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Elvira, J., Gibbons, W. 2006. Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel Dust Corridor. *Chemosphere* 65: 261–270.

- Morley, N. H., Burton, J. D., Tankere, S. P. C., Martin, J.M. 1997. Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research* 44: 675–691.
- Morley, N. H., Statham, P. J., Burton, J.D. 1993. Dissolved trace metals in the southwestern Indian ocean. *Deep-Sea Research* 40: 1043–1062.
- Murphy, J. and Riley, J. P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31–36.
- Navarro, M., Sánchez, M., López, H., López, M. C., 1993. Arsenic contamination levels in waters, soils, and sludges in Southeast Spain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 50: 356–362.
- Niu, Y., Bideau, D., Hékinian, R., Batiza, R., 2001. Mantle compositional control on the extent of mantle melting crust production, gravity anomaly, ridge morphology, and ridge segmentation: a case study at the Mid-Atlantic Ridge 33-35°N. *Earth and Planetary Science Letters* 186: 383–399.
- Nordtest Report TR537. 2004. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories 2 Ed. 52 pp.
- Nolting, R. F., Heijne, M., de Jong J. T. M., Timmermans Baar, H.J.W. 2000. The determination and distribution of Zn in surface water samples. *Journal Environmental Monitoring* 2: 534–538.
- Nolting, R. F. and Baar, H. J. W. 1994. Behaviour of nickel, copper, zinc and cadmium in upper 300m of a transect in the Southern Ocean (57°-62°S, 49°W). *Marine Chemistry* 45: 225–242.
- NP EN ISO/IEC – 17 025:2005 Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.
- NP EN 933-1:2002 Ensaio das propriedades geométricas dos agregados. Parte 1: Análise granulométrica. Método da peneiração.
- NP EN 932-2:2002 Ensaio das propriedades gerais dos agregados. Parte 2: Método de redução de amostras laboratoriais.
- NP EN 13137:2001 Characterization of waste- Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments.

NP EN 12880:2000. Characterization of sludges - Determination of dry residue and water content. European Committee for Standardization.

Norisuye, K., Ezoe, M., Nakatsuka, S., Umetani, S., Sohrin, Y. 2007. Distribution of bioactive trace metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Cd) in Sulu Sea and its adjacent seas. *Dee-Sea Research II* 54: 14–37.

Nunes, J. C. 1999. A actividade vulcânica na ilha do Pico do Plistocénio Superior ao Holocénio: Mecanismo eruptivo e hazard vulcânico. Tese de doutoramento no ramo de Geologia, especialidade de Vulcanologia, Universidade dos Açores 357 pp.

Oliveira, A., Palma, C., Valença, M., Rodrigues, A. 2007 Madeira Island–SW coastal sediments geochemistry. *Thalassas* 24 (1): 9-16.

OSPAR Commission 2012. Working Group on Monitoring and on Trends and Effects of Substances in the Marine Environment (MIME). Environmental Assessment Criteria (EACs) for hazardous substances in the marine environment: OSPAR contribution to addressing the challenge of assessing chemical quality across all marine waters. Discussion Document – version 24 September 2012.

OSPAR Commission 2010. OSPAR 2010. *Quality Status Report*. [em linha] [referência de 15 de maio de 2012]. Disponível em <http://qsr2010.ospar.org/en/index.html>.

OSPAR Commission 2009a. Monitoring and Assessment Series. CEMP assessment report: 2008/2009 Assessment of trends and concentrations of selected hazardous substances in sediments and biota. [em linha] [referência de 25 de fevereiro de 2010]. Disponível em

http://qsr2010.ospar.org/media/assessments/p00390_2009_CEMP_assessment_report.pdf.

OSPAR Commission 2009b. Monitoring and Assessment Series. Background Document on CEMP Assessment Criteria for QSR 2010. [em linha] [referência de 25 de fevereiro de 2010]. Disponível em

http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00461_background%20doc%20cemp_assessmt%20criteria_haz_subs.pdf.

OSPAR Commission 2008. Monitoring and Assessment Series. CEMP Assessment Manual Co-ordinated Environmental Monitoring Programme Assessment Manual for contaminants in sediment and biota. [em linha] [referência de 25 de fevereiro de 2010]. Disponível em

http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00379_cemp_assessment_manual.pdf.

OSPAR Commission 2004. OSPAR/ICES. Workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCs) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota. [em linha] [referência de 25 de fevereiro de 2010]. Disponível em

http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00214_brc%20eac%20workshop.pdf.

OSPAR Commission 2002. JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments Ref. nº 2002-16, Technical Annex 6. [em linha] [referência de 25 de fevereiro de 2010]. Disponível em

http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=00900301400135_000000_000000.

OSPAR Commission 2000. OSPAR 2000. Quality Status Report. Region IV. [em linha] [referência de 25 de fevereiro de 2010]. Disponível em

http://www.ospar.org/media/assessments/QSR_2000_Region_IV.pdf.

O'Sullivan, J.E., Watson, R.J., Butler, E.C.V., 2013. An ICP-MS procedure to determine Cd,Co,Cu,Ni,Pb and Zn in oceanic waters using in-line flow-injection with solid-phase extraction for preconcentration. *Talanta* 115: 999–1010.

Othman, D. B., White, W. M. and Patchett, J. 1989. The geochemistry of marine sediments, island arc magma genesis, and crust-mantle recycling. *Earth and Planetary Science Letters* 94: 1–21.

Paillet, J., Arhan, M., MacCartney, M.S. 1998. The spreading of Labrador Sea Water in the eastern North Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 103: 10223–10239.

Palma, C., Oliveira, Valença, M., A., Cascalho, J., Pereira, E., Lillebø, A. I., Duarte, A. C., Abreu, M. P. 2013. Major and minor element geochemistry of deep-sea sediments in the Azores Platform and southern seamount region. *Marine Pollution Bulletin* 75: 264–275.

Palma, C., Lillebø, A. I., Borges, C., Souto, M., Pereira, E., Duarte, A. C. 2012. Water column characterisation on the Azores platform and at the sea mounts south of the archipelago. *Marine Pollution Bulletin* 64: 1884–1894.

- Palma, C., Valença, M., Oliveira, A., Rocha, A., Santos, P. 2010. Distribuição de Metais Pesados e Compostos Orgânicos em Sedimentos na Margem NW Marroquina. 1ª Jornadas de Engenharia Hidrográfica. 145–148.
- Palma, C., Lillebø, A. I., Valença, M., Pereira, E., Abreu, M. P. e Duarte, A. C. 2009. Mercury in sediments of the Azores deep sea platform and on sea mounts south of the archipelago-Assessment of background concentrations. *Marine Pollution Bulletin* 58: 1583–1587.
- Palmer, M. R. 1985. Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 73: 285–298.
- Paka, V. and Spiridonov M. 2002. An overview of the research of dumped chemical weapons made by the R/V “Professor Shtokman” in the Gotland, Bornholm and Skagerrak dump sites during 1997-2001. HELCOM MONAS 4/2002, Document 3/5NF. [em linha] [referência de 25 de fevereiro de 2010]. Disponível em <http://www.environet.eu/pub/pubwis/rura/3-5-INF.pdf>.
- Parsons, A. and McGovern, E. 2004. MCWG 2004, ICES Annex 4 – Review of arsenic in the marine environment. [em linha] [referência de 25 de fevereiro de 2010]. Disponível em <http://info.ices.dk/products/CMdocs/2004/E/MCWG04.pdf>.
- Paytan, A. and McLaughlin, K. 2007. The Oceanic Phosphorus Cycle. *Chemical Reviews* 107: 563–576.
- Pereira, M.E., Lillebø, A.I., Pato, P., Válega, M., Coelho, J.P., Lopes, C., Rodrigues, S., Cachada, A., Otero, M., Pardal, M.A., Duarte, A.C., 2009. Mercury pollution in Ria de Aveiro (Portugal): a review of the system assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*. 155: 39–49.
- Pereira E., Rodrigues S. M., Otero M., Válega M., Lopes C.B., Pato P., Coelho J.P., Lillebø A.I., Pardal M.A., Rocha R., Duarte A.C. 2008. Evaluation of a proficiency interlaboratory exercise for total mercury in environmental samples: soils, sediments and fish tissue. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 27 (10): 959-970.
- Pereira, M.E., 1996. Distribuição, reatividade e transporte de mercúrio na ria de Aveiro. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Portugal, 284 pp.
- Pérez-Huerta, A., Cusack, M., Jeffries, T. E., Williams C. T. 2008. High resolution distribution of magnesium and strontium and the evaluation of Mg/Ca thermometry in Recent brachiopod shells. *Chemical Geology* 247: 229–241.

- Pérez, F.F., Ríos, A.F., King, B.A., Pollard, R.T. 1995. Decadal changes of the Θ -S relationship of the Eastern North Atlantic Central Water. *Deep-Sea Research I* 42: 1849-1864.
- Phillips, D. J. H. 1995. The Chemistries and Environmental fates of trace metals and organochlorines in Aquatic Ecosystem. *Marine Pollution Bulletin* 31: 193–200.
- Pilson, M. E. 1998. *An Introduction to the Chemistry of the Sea*. Prentice-Hall, Inc. 431 pp.
- Pollard, R.T., Griffiths, M.J., Cunningham, S.A., Read, J.F., Pérez, F.F., Ríos, A.F. 1996. Vivaldi 1991 – a study of the formation, circulation and ventilation of Eastern North Atlantic Central Water. *Progress in Oceanography* 37: 167-192.
- Pratt, R. 1963. Great Meteor Seamount. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 10 (1/2): 17-22.
- Quevauviller, Ph. 1995. *Quality Assurance in Environmental Monitoring Sampling and Sample Pretreatment*, VCH Publishers, Inc. 238 pp.
- Radke, L., C., Heap, A., D., Douglas, G., Nichol, S., Trafford, J., Li, J., Przeslawski, R. 2011. A geochemical characterisation of deep-sea floor sediments of the northern Lord Howe Rise. *Deep-Sea Research II* 58: 909–921.
- Reimann, C. and Caritat, P. 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment* 337: 91-107.
- Reinthal, T., Álvarez Salgado, X.A., Álvarez, M., van Aken, H.M., Herndl, G.J. 2013. Impact of water mass mixing on the biogeochemistry and microbiology of the Northeast Atlantic Deep Water. *Global Biogeochemical Cycles* 27 (4): 1151-1162.
- Reis, J., Borges, C., Valença, M., Rocha, C., Sá, C., Mendes, C., Brotas, V. 2012. Distribuição de nutrientes na coluna de água na plataforma continental da costa noroeste de Marrocos. 2ª Jornadas de Engenharia Hidrográfica, 253-256.
- Remenyi, T., Nesterenko, P., Bowie, A., Butler, E., Haddad, P. 2012. Reversed phase high performance liquid chromatographic determination of dissolved aluminium in open ocean seawater. *Limnology and Oceanography: Methods* 10: 832–839.
- Ren, J., Zhang, J, Li, D. D. , Cheng, Y., Liu, S. M. 2010. Behavior of dissolved inorganic arsenic in the Yellow Sea and East China Sea. *Deep-Sea Research II* 57: 1035–1046.

- Ribeiro, A. P., Figueira, R. C. L., Martins, C. C., Silva, C. R. A., França, E. J., Bicego, M. C., Mahiques, M. M., Montone, R.C. 2011. Arsenic and trace metal contents in sediments profiles from the Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin* 62: 192-196.
- Ríos, A.F., Pérez, F.F., Fraga, F. 1992. Water masses in the upper and middle North Atlantic Ocean east of the Azores. *Deep-Sea Research* 39:645-658.
- Ripperger, S., Rehkämper, M., Porcelli, D. e Halliday, A. N. 2007. Cadmium isotope fractionation in seawater - A signature of biological activity. *Earth and Planetary Science Letters* 261: 670–684.
- Roach, A. C. 2005. Assessment of metals in sediments from Lake Macquarie, New South Wales, Australia, using normalisation models and sediment quality guidelines. *Marine Environmental Research* 59: 453–72.
- Rocha, F., 1993. Argilas Aplicadas a Estudos Litoestratigráficos e Paleoambientais na Bacia Sedimentar de Aveiro. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro 399 pp.
- Roden, G. 1979. The Depth Variability of Meridional Gradients of Temperature, Salinity and Sound Velocity in the Western North Pacific. *Journal of Physical Oceanography* 9: 756–767.
- Rowlatt, S.M. and Lovell, D.R. 1994a. Lead, zinc and chromium in sediments around England and Wales. *Marine Pollution Bulletin* 28 (5): 324–329.
- Rowlatt, S.M., Lovell, D.R. 1994b. Methods for the normalization of metal concentrations in sediments. *Marine Environmental Quality Committee CM 1994/E:20 – ICES*. 14 pp.
- Rubio, B., Nombela, M. A., Vilas, F. 2000. Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal Pollution. *Marine Pollution Bulletin* 40 (11): 968–980.
- Saager, P. M., Baar, H. J. W., Jong, J. T. M., Nolting, R. F., Schijf, J. 1997. Hydrography and local sources of dissolved trace metals Mn, Ni, Cu, and Cd in the Northeast Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 57: 195–216.
- Sabra, N., Dubourguier, H.C., Hamieh, T. 2011. Sequential extraction and particle size analysis of heavy metals in sediments dredged from the Deûle Canal, France. *The Open Environmental Engineering Journal* 4: 11–17.
- SAER. 2009. O Hypercluster da Economia do Mar. Um domínio de potencial estratégico para o desenvolvimento da economia portuguesa. SAER. [em linha] [referência de

- 30 de Março de 2010]. Disponível em http://www.saer.pt/up/UPLOAD-bin2_imagem_0955656001242642284-657.pdf.
- Sageman, B. B and Lyons, T. W. 2003. Geochemistry of Fine-grained Sediments and sedimentary Rocks. In *Treatise on Geochemistry*. Ed. Holland, H. D. and Turekian, K. K. Elsevier Ltd, 115-153.
- Salomons, W. and Forstner, U. 1984 *Metals in the Hydrocycle*. Ed. Springer-Verlag 349 pp.
- Salomons, W. and Forstner, U. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part II: evaluation of environmental impact. *Environment Technology Letters* 1: 506–517.
- Sander, S. G. and Koschinsky, A. 2011. Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation. *Nature Geoscience* 4: 145–150.
- Santos, I. R., Silva-Filho, E. V, Schaefer, C. E. G. R., Albuquerque- Filho, M. R., Campos, L. S. 2005. Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Marine Pollution Bulletin* 50: 185–194.
- Sañudo-Wilhelmy, S., Olsen, K., Scelfo, J. M., Foster, T. D., Flegal, A. R. 2002. Trace metal distributions off the Antarctic Peninsula in the Weddell Sea. *Marine Chemistry* 77: 157–170.
- Schintu, M., Marras, B., Maccioni, A., Puddu, D., Meloni, P., Contu, A. 2009. Monitoring of trace metals in coastal sediments from sites around Sardinia, Western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* 58: 1577–1583.
- Schmitz Jr., W.J. and McCartney, M.S. 1993. On the North Atlantic circulation. *Reviews of Geophysics* 31 (1): 29-49.
- Schneider, B. and Weiler, K. 1984. A quick grain size correction procedure for trace metal contents of sediments. *Environmental Technology Letters* 5: 245–256.
- Schroeder, K., Gasparini, G. P., Borghini, M., Cerrati, G., Delfanti, R. 2010. Biogeochemical tracers and fluxes in the Western Mediterranean Sea, spring 2005. *Journal of Marine Systems* 80: 8–24.
- Schrope, M. 2010. Trace that metal. *Nature* 463:145.

- Schultz, L.G. 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and Chemical data for the Pierre shale. United States Geological Survey Professional Paper, 391-C, 31 pp.
- Scouller, R. C., Snape, I., Stark, J.S., Gore, D. B. 2006. Evaluation of geochemical methods for discrimination of metal contamination in Antarctic marine sediments: A case study from Casey Station. *Chemosphere* 65: 294-309.
- SEC. 2005 European Commission. Commission Staff Working Paper. Annex to the Communication from the Commission to the Council and the European Parliament on Community Strategy Concerning Mercury – Extended Impact Assessment. 174 pp.
- Seiter, K., Hensen, C., Zabel, M. 2005. Benthic carbon mineralization on a global scale. *Global Biogeochemical Cycles* 19: 26.
- Serebrennikova, Y. M. and Fanning, K. 2004. Nutrients in the Southern Ocean GLOBEC region: variations, water circulation, and cycling. *Deep-Sea Research II* 51: 1981–2002.
- Shepard, F. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology* 24: 151–158.
- Shetye, S. S., Sudhakar, M., Mohan, R., Tyagi, A., 2009. Implications of organic carbon, trace elemental and CaCO₃ variations in a sediment core from the Arabian Sea. *Indian Journal of Marine Sciences* 38: 432-438.
- Sievert, S., Kiene, R. e Schultz-Vogt, H. 2007. The Sulfur Cycle. *Oceanography* 20: 117–123.
- Smedes, F. and Booij, K. 2012. Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences* No. 52. 20 pp.
- SMEWW – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998. In: Clesceri, L., Greenberg, A., Eaton, A. (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, pp. 4-99 - 4-103, 4-139 - 4-153 and 4-179 - 4-181.
- Snape, I., Scouller, R. C., Stark, S. C., Stark, J., Riddle, M. J., Gore, D. B. 2004. Characterization of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. *Chemosphere* 57: 491-504.

- Søiland, H., Budgell, W. P., Knutsen, Ø. 2008. The physical oceanographic conditions along the Mid-Atlantic Ridge north of the Azores in June–July 2004. *Deep-Sea Research II: Topical Studies in Oceanography* 55: 29–44.
- Sohrin, Y. and Bruland, K.W. 2011. Global status of trace elements in the ocean. *Trends in Analytical Chemistry* 30 (8): 1291–1307.
- Souvermezoglou, E., Krasakopoulou, E., Pavlidou, A. 1999. Temporal variability in oxygen and nutrient concentrations in the southern Aegean Sea and the Straits of the Cretan Arc. *Progress in Oceanography* 44: 573–600.
- Souza, P.S.A., Marques, M.R.C., Soares, M.L.G., Pérez, D.V. 2012. Trace metals concentrations in Mangrove sediments of Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, Brazil): microwave assisted digestion with nitric acid and aqua regia. *Revista Virtual de Quimica* 4 (4): 464–473.
- Statham, P. J. 1985. The determination of dissolved manganese and cadmium in sea water at low nmol L^{-1} concentrations by chelation and extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 169: 149–159.
- Stevenson, A. G. 2001. Metal concentrations in marine sediments around Scotland: a baseline for environmental studies. *Continental Shelf Research* 21: 879-897.
- Stoeppler, M., Burrow, M., Backhaus, F., Schramm, W., Nurnberg, H. W., 1986. Arsenic in seawater and brown algae of the Baltic and the North Sea. *Marine Chemistry* 18: 321-334.
- Stoll, H. M. and Schrag, D. P. 2001. Sr/Ca variations in Cretaceous carbonates: relation to productivity and sea level changes. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 168: 311-336.
- Strickland, J. D. H. and Parsons, T. R., 1972. *A Practical Handbook of Seawater Analysis*. 2^a Ed. Fisheries Research Board of Canada 167: 71–80.
- Sutherland, R. A. 2010. A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica Chimica Acta* 680: 10–20.
- Sutherland, R. A. 2002. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for. *Applied Geochemistry* 17: 353–365.

- Sutherland, R. A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental geology* 39 (6): 611–627.
- Talley, L.D., Pickard, G. L. Emery, W.J., Swift, J.H. 2011. *Descriptive physical oceanography, an introduction*, 6^a Ed. Elsevier Ltda. 555 pp.
- Tankere, S. P. C. and Statham, P.J. 1996. Distribution of dissolved Cd, Cu, Ni and Zn in the Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 32 (8/9): 623–630.
- Tankere, S. P. C., Morley, N. H., Burton, J. D. 1995. Spatial and temporal variations in concentrations of trace metals in the regions of the Straits of Sicily and Gibraltar. *Water Pollution Research Reports* 32: 205-219.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M. 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution: An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*. Ed. Blackwell Scientific Publications 312 pp.
- Tessier, A. and Campbell, P.G.C. 1987. Partitioning of trace metals in sediments: relationship with bioavailability. *Hydrobiologia* 149: 43-52.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 844-851.
- Thomas, D. and Bralower, T. 2005. Sedimentary trace element constraints on the role of North Atlantic Igneous Province volcanism in late Paleocene–early Eocene environmental change. *Marine Geology* 217: 233–254.
- Thorez, J. 1976. *Practical identification of clay minerals A handbook for teachers and students in clay mineralogy*. Ed. Lelotte 90 pp.
- Tlig, S. and Steinberg, M. 1982. Distribution of rare-earth elements (REE) in size fractions of recent sediments of the Indian Ocean. *Chemical Geology* 37: 317–333.
- Tranchina, L., Basile, S., Brai, M., Caruso, A., Cosentino, C., Micciché, S. 2008. Distribution of heavy metals in marine sediments of Palermo Gulf (Sicily, Italy). *Water, Air and Soil Pollution* 191: 245–256.
- Tørnes, J. A., Voie, Ø. A., Ljønes, M., Opstad, A. M., Bjerkeseth, L. H., Hussain, F. 2002. Investigation and risk assessment of ships loaded with chemical ammunition scuttled in Skagerrak. FFI/Rapport 2002/04951 81pp.
- Tsuchiya, M. 1989. Circulation of the Antarctic Intermediate Water in the North Atlantic Ocean. *Journal of Marine Research* 47: 747-755.

- Tucholke, B. and Smoot, N. 1990. Evidence for age and evolution of corner Seamounts and great meteor seamount chain from multibeam bathymetry. *Journal of Geophysical Research* 95: 17555–17569.
- Turekian, K. K. 1964. The marine geochemistry of strontium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28: 1479–1496.
- Ulrich, J., 1971. On the topography and morphology of the Great Meteor Seamount. *Meteor Forschungsergeb Reihe C* 6: 48-68.
- UNESCO 1966. Determination of photosynthetic pigments in seawater, Report SCOR-UNESCO, Working Papers 17.
- USEPA, 2009. Office of Pollution Prevention and Toxic Substances Washington, DC 20460. Report to congress: Potencial Export of mercury Compounds from the United States for Conversion to Elemental Mercury. 123 pp. [em linha] [referência de 14 julho de 2008]. Disponível em <http://www.epa.gov/hg/pdfs/mercury-rpt-to-congress>.
- Vandecasteele, C., Block, C. B. 1993. *Modern Methods for Trace Element Determination*. Ed. John Wiley & Sons 330 pp.
- van Aken, H.M. 2001. The hydrography of the mid-latitude Northeast Atlantic Ocean III: The subducted thermocline water mass. *Deep-Sea Research I* 48 (1): 237-267.
- van Aken, H.M. 2000a. The hydrography of the mid-latitude Northeast Atlantic Ocean II: The intermediate water masses. *Deep-Sea Research I* 47: 789-824.
- van Aken, H.M. 2000b. The hydrography of the mid-latitude Northeast Atlantic Ocean I: The deep water masses. *Deep-Sea Research I* 47(5): 757-788.
- van der Loeff, M.R., Helmers, E., Kattner, G. 1997. Continuous transects of cadmium, copper, and aluminium in surface waters of the Atlantic Ocean, 50°N to 50°S: Correspondence and contrast with nutrient-like behaviour. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 47–61.
- Vanderstraeten, P., Lénelle, Y., Meurrens, A., Carati, D., Brenig, L., Delcloo, A., Offer, Z. Y., Zaady, E. 2008. Dust storm originate from Sahara covering Western Europe: A case study. *Atmospheric Environment* 42: 5489-5493.
- Veinott, G., Perron-Cashman, S., Anderson, M.R. 2001. Baseline Metal Concentrations in Coastal Labrador Sediments. *Marine Pollution Bulletin* 42, 3: 187–192.

- Verhoef, J. 1985. The sedimentation pattern around the Atlantis-Meteor seamount complex: a model study. *Earth and Planetary Science Letters* 73: 117–128.
- Vlag, P., Kruiver, P., Dekkers, M. 2004. Evaluating climate change by multivariate statistical techniques on magnetic and chemical properties of marine sediments (Azores region). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 212: 23–44.
- Vogt, P. R. and Jung, W. Y., 2004. The Terceira Rift as a hyper-slow, hotspot-dominated oblique spreading axis: a comparison with other slow-spreading plate boundaries. *Earth and Planetary Science Letters* 218: 77–90.
- Voutsinou-Taliadouri, F., Zeri, C., Moriki, A., 2000. Distribution and transfer of trace metals in the Aegean Seawater (Eastern Mediterranean Basin). *Mediterranean Marine Science* 1/2: 5-30.
- Voutsinou-Taliadouri, F., Varnavas, S.P., Nakopoulou, C., Moriki, A. 1997. Dissolved trace elements in south Aegean seawater. *Marine Pollution Bulletin* 34 (10): 840–843.
- Waheed, S., Ahmad, S., Rahman, A., Qureshi, I. H. 2001. Antarctic marine sediments as fingerprints of pollution migration. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 250 (1): 97-107.
- Wang, S. and Mulligan, C. N. 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *The Science of the Total Environment* 366: 701–721.
- Waslenchuk, D. G., 1978. The budget and geochemistry of arsenic in a continental shelf environment. *Marine Chemistry* 7: 39-52.
- Wedepohl, K. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 1217–1232.
- Wentworth, C, K. 1922. A Scale of Grade and Class Terms for Classic Sediments. *Journal Geology* 30: 377-392.
- Whalley, C., Rowlatt, S., Bennett, M., Lovell, D. 1999. Total arsenic in sediments from the Western North Sea and Humber estuary. *Marine Pollution Bulletin* 38: 394-400.
- Wildeman, T. R. and Haskin, L. 1965. Rare-earth elements in ocean sediments. *Journal of Geophysical Research* 70 (12): 2905–2910.

- Wood, R. S., Stagpoole, V., Wright, I., Davy, B., Barnes, P. 2003. Sediment Continuity and Straight Bridging Lines in Article 76, Paper 1, Session, ABLOS Tutorials & Conference Addressing Difficult Issues in UNCLOS, 28-30 October 12pp.
- WOCE International Project Office. 1997. WOCE Report n° 154/97. University of Southampton.
- Xu, G., Hannah, J. L., Bingen, B., Georgiev, S., Stein, H. J. 2012 Digestion methods for trace element measurements in shales: Paleoredox proxies examined. *Chemical Geology* 324 (325): 132–147.
- Yeats, P. A., Westerlund, S. Flegel, A. R. 1995. Cadmium, copper and nickel distributions at four stations in the eastern central and south Atlantic. *Marine Chemistry* 49: 283-293.
- Yeats, P. 1998. An isopycnal analysis of cadmium distributions in the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 61: 15-23.
- Yeats, P. A. and Campbell, J. 1983. Nickel, Copper, Cadmium and Zinc in the Northwest Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 12: 43–58.
- Yeats, P. and Measures, C. I. 1998. The hydrographic setting of the second IOC contaminants baseline cruise. *Marine Chemistry* 61: 3–14.
- Yoshimura, T., Nishioka, J., Saito, H., Takeda, S., Tsuda, A. e Wells, M.L. 2007. Distributions of particulate and dissolved organic and inorganic phosphorus in North Pacific surface waters. *Marine Chemistry* 103: 112–121.
- Yusof, A. M., Ikhsan, Z. B., Wood, A. K. H., 1994. The speciation of arsenic in seawater and marine species. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* 179: 277-283.
- Yu, K. C., Tsai, L. J., Chen, S. H., Ho, S. T. 2001. Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Water Research* 35 (10): 2417–2428.
- Zimmermann, H. B. 1981. Fine grained sediment distribution in the late Pleistocene Holocene North Atlantic. *Bull Inst Geology Bassin d'Aquitaine* 31: 337-357.